

Université de Montréal

Par

Michael Lerond

Département de Chimie, Université de Montréal

Faculté des Arts et des Sciences

Fonctionnalisation d'électrodes par greffage électrochimique et assemblage de  
dispositifs électrochromiques à base de triphénylamines

Mémoire présenté à la Faculté des Arts et des Sciences  
en vue de l'obtention du grade de Maître en Chimie

Juillet 2017

Michael Lerond, 2017

## Résumé

Une série de triphénylamine fonctionnalisées ainsi que des composés possédant une ou deux liaisons azométhines ont été synthétisés. Ces molécules ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'absorption électronique et spectroélectrochimie. Les triphénylamine ont permis de créer les bases d'une bibliothèque de référence à partir de laquelle les propriétés électrochromiques ont été étudiées. Certaines de ces molécules ont présentés des caractéristiques permettant d'envisager leur emploi dans des dispositifs électrochromiques.

Des composés présentant des fonctions aldéhydes et acétals ont été greffés électrochimiquement sur des surfaces d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) par réduction de sels de diazonium. La présence de ces molécules à la surface a été vérifiée électrochimiquement ainsi que par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les surfaces ainsi obtenues ont par la suite été fonctionnalisées afin de former une liaison ou plusieurs liaisons azométhines avec un second composé comportant une amine. Ces échantillons ont permis de réaliser des échanges dynamiques en exploitant la réversibilité de la liaison azométhine. Le point d'ancrage procuré par le greffage a conduit à la réalisation de plusieurs échanges consécutifs in situ. Des cycles d'échanges ont été effectués, prouvant ainsi que ces échanges peuvent être rendus perpétuels.

Des surfaces d'ITO fonctionnalisées par greffage électrochimique ont également rendu possible la formation de films de polymères attachés de manière covalente à la surface par électropolymérisation. Les films présentent des aspects de surface bien distincts, provoqué par l'arrangement des chaînes carbonées présentent au sein de la structure des polymères formés. La surface des films a été étudiée par profilométrie et par microscopie à force atomique et leur voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés.

**Mots clés :** greffage électrochimique, échange dynamique, azométhine, triphénylamine, électrochromisme.

## Abstract

A series of triphenylamines (TPA) derivatives were synthesized. They were characterized by cyclic voltammetry, absorption spectroscopy and spectroelectrochemistry. The triphenylamines served as a reference library to evaluate the spectroscopic and electrochromic properties. The library could be used to identify compounds exhibiting desirable properties for use in electrochromic devices.

These derivatives were electrochemically grafted on ITO substrates by diazonium salt reduction. The electrochemically grafted compound was studied by Secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. The coated substrates underwent component exchanges of the reversible azomethine bond formation. The component exchange was monitored in situ by square wave voltammetry and confirmed by TOF-SIMS and XPS. Several exchange cycles were done as a proof-of-concept.

Electrochemically grafted ITO substrates also allowed covalently bonded polymer electrodeposition. Different surface morphologies are due to the disposition of carbon chains present in the polymer's framework. Film morphologies were studied by profilometry and atomic force microscopy and their cyclic voltammetry response was recorded.

**Keywords :** electrochemical grafting, multicomponent exchange, azomethine bond, triphenylamine, electrochromism.

## Table des matières

Résumé .....	2
Abstract .....	3
Table des matières .....	4
Liste des figures .....	6
Abréviations .....	14
Remerciements .....	15
Chapitre 1. Introduction .....	16
1.1 Revue de la littérature .....	16
1.2 Problématique .....	33
1.3 Objectifs.....	34
1.4 Techniques expérimentales.....	35
1.4.1 Electrochimie .....	35
1.4.2 Microscopie à force Atomique (AFM).....	39
1.4.3 Profilométrie.....	40
1.4.4 Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)	
41	
1.4.5 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.....	41
Chapitre 2. Dérivés de triphénylamines pour dispositifs électrochromiques .....	48
2.1 Introduction .....	48
2.2 Résultats et discussion. ....	49
2.3 Conclusion .....	71
2.4 Synthèses .....	72
2.5 Réalisation des dispositifs .....	77
2.5.1 Préparation du gel électrolytique.....	77



2.5.2 Assemblage des dispositifs.....	78
2.6 Spectroélectrochimie .....	79
Chapitre 3. Echange dynamique multiple : vers un cycle perpétuel grâce à l'immobilisation sur une surface.....	81
3.1 Introduction .....	82
3.2 Experimental section .....	84
3.3 Electrografting .....	85
3.4 Component Exchange.....	85
3.5 Results and discussion .....	88
3.6 Conclusions .....	100
Chapitre 4. Fonctionnalisation de surface post-greffage électrochimique .....	104
4.1 Introduction .....	104
4.2 Résultats et discussion .....	104
4.3 Conclusion .....	112
4.4 Synthèses .....	113
Chapitre 5. Conclusion générale .....	114
Chapitre 6. Annexes .....	117
6.1 Spectres RMN.....	117
6.2 Voltampérométrie cyclique .....	130
6.3 Spectres d'absorption .....	138
6.4 Mesure de la variation de transmittance .....	146

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Mode opératoire et mécanisme aboutissant au greffage d'un film de PNIPAM sur une électrode de silicium. ....	17
<b>Figure 1.2</b> : Structures et conformations du poly(A-PEG) (A) et poly(A-PEG-A) (B et C) électrogreffés à partir de A-PEG ( $M_n = 454$ g/mol, DP=7 ; A) , de A-PEG-A ( $M_n = 258$ g/mol, DP=3 ; B) et de A-PEG-A ( $M_n = 700$ g/mol, DP=13 ; C) <sup>13</sup> . A= acrylonitrile. ....	18
<b>Figure 1.3</b> : Aperçu de différents polymères greffés électrochimiquement sur des surfaces par réduction. ....	19
<b>Figure 1.4</b> : Greffage chimique par l'intermédiaire de liaisons siloxanes.....	20
<b>Figure 1.5</b> : Exemple d'un ion diazonium aromatique. ....	21
<b>Figure 1.6</b> : Mécanisme général de greffage électrochimique à partir d'un ion diazonium sur une électrode par voie cathodique.....	22
<b>Figure 1.7</b> : Cycles successifs (100 mV/s, 10 cycles) observés sur une électrode de carbone vitreux dans 10 mM de <i>N,N</i> -Bis(4-nitrophenyl)benzene-1,4-diamine (A -) et de 4-Phényltriphénylamine (B -). <sup>32</sup> .....	23
<b>Figure 1.8</b> : Variation du potentiel en voltampéométrie à signaux carrés. Ec-Labs ©. <sup>33</sup> .....	25
<b>Figure 1.9</b> : Structure des trois amines synthétisées puis greffés sur des électrodes par le groupe de Lacroix. <sup>34</sup> .....	26
<b>Figure 1.10</b> : Greffage chimique de polyéthylène glycol (PEG) par formation de liens siloxanes <sup>47</sup> sur une surface. $Cl_3$ -SIMPEO = 2-méthyl[(polyéthylèneoxy)propyl]trichlorosilane. ....	28
<b>Figure 1.11</b> : Schéma du principe de deux échanges dynamique consécutifs.....	29
<b>Figure 1.12</b> : Echange dynamique multiple basé sur la réversibilité de la liaison azométhine. ....	31
<b>Figure 1.13</b> : Schéma d'un échange dynamique multiple aboutissant à la formation d'un polymère aléatoire.....	33
<b>Figure 1.14</b> : Fenêtre électrochimique de différents solvants avec les électrodes et les électrolytes correspondants. Références prises de la littérature se basant sur les travaux de Luca Oana R et al. <sup>86</sup> .....	37
<b>Figure 1.15</b> : Profils des courants appliqués en chronoampérométrie (A) et mesurés en voltampérométrie cyclique (B). ....	38
<b>Figure 1.16</b> : Voltampérogramme cyclique obtenu pour un processus redox réversible « idéal ». ....	39
<b>Figure 2.1</b> : Structures des différentes TPA synthétisées et étudiées électrochimiquement et spectroélectrochimiquement.....	50
<b>Figure 2.2</b> : Voltampérogrammes cycliques des TPA <b>1</b> (A), <b>12</b> (B), <b>8</b> (C) et <b>7</b> (D) enregistrés dans une solution d'acétonitrile et de TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) à une vitesse de 100 mV/s.....	52
<b>Figure 2.3</b> : Structures des TPA <b>16</b> à <b>28</b> . Références 105 à 109. ....	60
<b>Figure 2.4</b> : Structures des TPA <b>29</b> à <b>31</b> . Références 110 à 112. ....	61
<b>Figure 2.5</b> : Structure des TPA <b>32</b> à <b>47</b> utilisées dans des OPV. Références 114 à 120. ....	64
<b>Figure 2.6</b> : Structure des TPA <b>48</b> à <b>55</b> utilisées dans des OPV. Références 120 à 126. ....	65

<b>Figure 2.7 :</b> Structure des TPA <b>56</b> à <b>59</b> utilisées dans des OPV. Références 127 à 130.	66
<b>Figure 2.8 :</b> Variation de transmittance avec le potentiel, appliqué sur les TPA <b>1</b> (A), <b>12</b> (B), <b>8</b> (C) et <b>7</b> (D), variant entre 0 V et 100 mV plus positif que potentiel d'oxydation avec des intervalles de 30 secondes. Mesures réalisées dans du dichlorométhane et en présence de TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).	68
<b>Figure 2.9 :</b> Schéma de l'assemblage d'un dispositif électrochromique.	69
<b>Figure 2.10 :</b> Variation de transmittance avec le potentiel, appliqué sur les dispositifs <b>1</b> (A), <b>12</b> (B), <b>8</b> (C) et <b>9</b> (D), variant entre 0 V et 100 mV plus positif que potentiel d'oxydation avec des intervalles de 30 secondes. Mesures réalisées dans du dichlorométhane et en présence de TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).	70
<b>Figure 2.11 :</b> Deuxième série de mesure de variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif <b>9</b> dans des conditions identiques aux mesures précédentes et amenée sur 300 cycles.	71
<b>Figure 2.12 :</b> Schéma de l'assemblage d'un dispositif électrochromique. Dépôt du composé à analyser sur une des plaques d'ITO et ajout de bande adhésive double face sur la seconde plaque (A), ajout de bandes adhésives en cuivre sur deux côtés des plaques et du gel électrolytique sur la plaque vierge (B) et assemblage des deux plaques pour fermer le dispositif (C).	78
<b>Figure 3.1.</b> Schematic representation of reversible azomethine formation and component exchange.	82
Figure 3.2. Model azomethine compounds and those immobilized on an ITO coated glass electrode prepared and investigated for component exchange and reversible imination/hydrolysis.	84
Figure 3.3. Truncated <sup>1</sup> H-NMR spectra of <b>2</b> in DMSO-d <sub>6</sub> (A), <b>2</b> with equimolar amino ferrocene (B), after 1.5 hrs stirring at room temperature (C), and after 24 hrs stirring at room temperature (D). The imine proton of <b>2</b> (△) and <b>3</b> (○) are highlighted to illustrate the dynamic component exchange.	90
Figure 3.4. Square wave voltammograms of <b>1</b> (□), <b>1s</b> (■), <b>2</b> (○), <b>2s</b> (●), <b>3</b> (◇), <b>3s</b> (◆) and <b>4s</b> (▲) in degassed acetonitrile with TBAPF <sub>6</sub> as the electrolyte measured at 100 mV/s, [C]= 0.1 M.	93
Figure 3.5. AFM height (left) and phase (right) micrographs of native ITO coated glass substrate (A) and <b>1s</b> (B) on ITO coated glass substrate.	96
Figure 3.6. A) Schematic representation of <b>4s</b> → <b>1s</b> → <b>4s</b> → <b>2s</b> → <b>4s</b> → <b>3s</b> → <b>4s</b> → <b>1s</b> successive azomethine formation and hydrolysis cycles done. B) Square wave voltammograms of original <b>1s</b> (■), <b>4s</b> (▲) formed by hydrolyzing <b>1s</b> , <b>3s</b> (◆) formed by adding amino ferrocene to the hydrolyzed <b>4s</b> , <b>2s</b> (●) formed by hydrolyzing <b>3s</b> to form <b>4s</b> followed by adding aniline, Voltammograms measured in degassed acetonitrile and TBAPF <sub>6</sub> used as electrolyte, [C]=0.1 M measured at 100 mV/s.	98
Figure 3.7. A) Schematic representation of component exchange cycles starting from <b>1s</b> monitored electrochemically. B) Square wave voltammograms of original <b>1s</b> (■), <b>3s</b> (◆) formed by displacing 4-aminodinitrotriphenylamine with amino ferrocene, <b>2s</b> (●) formed by displacing amino ferrocene with aniline, and <b>1s</b> (□) reformed by displacing aniline with 4-aminodinitrotriphenylamine. Voltammograms measured in degassed acetonitrile and TBAPF <sub>6</sub> used as electrolyte, [C]=0.1 M measured at 100 mV/s.	100

<b>Figure 4.1</b> : Structure du dérivé de l'EDOT-aniline ( <b>16</b> ), de l'EDOT-ester à chaîne longue ( <b>17</b> ) et à chaîne courte ( <b>18</b> ). .....	105
<b>Figure 4.2</b> : Voltampérogramme cyclique associé au greffage de <b>16</b> sur une surface d'ITO (électrode de travail), réalisé dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0.1 M de TBABF <sub>4</sub> et utilisant une électrode d'argent de référence. ....	105
<b>Figure 4.3</b> : Schéma réactionnel aboutissant au greffage de <b>16</b> sur une surface d'ITO. ....	106
<b>Figure 4.4</b> : Schéma de greffage électrochimique de <b>16</b> pouvant amener à la formation d'oligomères. ....	106
<b>Figure 4.5</b> : Electropolymérisation de <b>17</b> sur une surface d'ITO fonctionnalisée avec <b>16</b> . ....	107
<b>Figure 4.6</b> : Photographies des échantillons 1 et 2 avant (A) et après (B) rinçage dans une solution de méthanol et d'eau (3 :1). ....	108
<b>Figure 4.7</b> : Profilométrie des échantillons 2 (A) et 3 (B) réalisés sur une longueur de 1 cm et 0,5 cm en 60 secondes respectivement. En encart est donné un aperçu de la morphologie du film telle que capté par la caméra du profilomètre. ....	108
<b>Figure 4.8</b> : Cartographie générée par une multitude de mesures de profilométrie combinées à un déplacement latéral de l'échantillon <b>2</b> sur une dimension de 1 cm par 4,5 mm en 2D (A), et 3D (B). ....	109
<b>Figure 4.9</b> : Rendu en trois dimensions, généré après avoir cartographié la surface d'une fibre. En encart est donné un aperçu général de l'échantillon capté par la caméra de l'AFM. ....	110
<b>Figure 4.10</b> : Etude de l'aspect de surface par AFM de la fibre (A) et de la zone plane (B). ....	110
<b>Figure 4.11</b> : Voltampérogrammes cycliques des échantillons 2 (●) et 3 (■) enregistrés dans une solution de dichlorométhane contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> et à une vitesse de balayage de 100 mV/s. ....	111
<b>Figure 6.1</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>3</b> dans d'acétone deutérée. ....	117
<b>Figure 6.2</b> : RMN <sup>13</sup> C 100 MHz de <b>3</b> dans de l'acétone deutérée. ....	117
<b>Figure 6.3</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>4</b> dans de l'acétone deutérée. ....	118
<b>Figure 6.4</b> : RMN <sup>13</sup> C 100 MHz de <b>4</b> dans du chloroforme deutérée. ....	118
<b>Figure 6.5</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>5</b> dans de l'acétone deutéré. ....	119
<b>Figure 6.6</b> : RMN <sup>13</sup> C 100 MHz de <b>5</b> dans de l'acétone deutéré. ....	119
<b>Figure 6.7</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>6</b> dans de l'acétone deutéré avec impuretés mineures. ....	120
<b>Figure 6.8</b> : RMN <sup>13</sup> C 100 MHz de <b>6</b> dans de l'acétone deutéré avec impuretés mineures. ....	120
<b>Figure 6.9</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>7</b> dans de l'acétone deutéré. ....	121
<b>Figure 6.10</b> : RMN <sup>13</sup> C 100 MHz de <b>7</b> dans de l'acétone deutéré. ....	121
<b>Figure 6.11</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>8</b> dans de l'acétone deutéré. ....	122
<b>Figure 6.12</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>9</b> dans de l'acétone deutéré. ....	122
<b>Figure 6.13</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>10</b> dans de l'acétone deutéré. ....	123
<b>Figure 6.14</b> : RMN <sup>13</sup> C 100 MHz de <b>10</b> dans de l'acétone deutéré. ....	123
<b>Figure 6.15</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>11</b> dans de l'acétone deutéré. ....	124
<b>Figure 6.16</b> : RMN <sup>13</sup> C 100 MHz de composé <b>11</b> dans de l'acétone deutéré. ....	124
<b>Figure 6.17</b> : RMN <sup>1</sup> H 400 MHz de <b>12</b> dans de l'acétone deutéré. ....	125

<b>Figure 6.18</b> : RMN $^{13}\text{C}$ 100 MHz de <b>12</b> dans de l'acétone deutéré. ....	125
<b>Figure 6.19</b> : RMN $^1\text{H}$ 400 MHz de <b>13</b> dans de l'acétone deutéré.....	126
<b>Figure 6.20</b> : RMN $^{13}\text{C}$ 100 MHz de <b>13</b> dans de l'acétone deutéré. ....	126
<b>Figure 6.21</b> : RMN $^1\text{H}$ 400 MHz de <b>14</b> dans de l'acétone deutéré.....	127
<b>Figure 6.22</b> : RMN $^{13}\text{C}$ 100 MHz de <b>14</b> dans de l'acétone deutéré. ....	127
<b>Figure 6.23</b> : RMN $^1\text{H}$ 400 MHz du composé <b>15</b> dans de l'acétone deutéré. ....	128
<b>Figure 6.24</b> : RMN $^{13}\text{C}$ 100 MHz du composé <b>15</b> avec impuretés dans de l'acétone deutéré.....	128
<b>Figure 6.25</b> : RMN $^1\text{H}$ 400 MHz de <b>16</b> dans de l'acétone deutéré.....	129
<b>Figure 6.26</b> : RMN $^{13}\text{C}$ 100 MHz de <b>16</b> avec impuretés dans de l'acétone deutéré. ....	129
<b>Figure 6.27</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>1</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	130
<b>Figure 6.28</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>2</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	130
<b>Figure 6.29</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>3</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	131
<b>Figure 6.30</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>4</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	131
<b>Figure 6.31</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>5</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	132
<b>Figure 6.32</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>6</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	132
<b>Figure 6.33</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>7</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	133
<b>Figure 6.34</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>8</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	133
<b>Figure 6.35</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>9</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	134
<b>Figure 6.36</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>10</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	134
<b>Figure 6.37</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>11</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	135
<b>Figure 6.38</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>12</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	135

<b>Figure 6.39</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>13</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	136
<b>Figure 6.40</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>14</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	136
<b>Figure 6.41</b> : Voltampérogramme cyclique de <b>15</b> dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF <sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail. ....	137
<b>Figure 6.42</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>1</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	138
<b>Figure 6.43</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>2</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	138
<b>Figure 6.44</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>3</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	139
<b>Figure 6.45</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>4</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	139
<b>Figure 6.46</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>5</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	140
<b>Figure 6.47</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>6</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	140
<b>Figure 6.48</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>7</b> à l'état neutre (●), oxydé (■) et réduit électrochimiquement (▲). ....	141
<b>Figure 6.49</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>8</b> à l'état neutre (●), oxydé (■) et réduit électrochimiquement (▲). ....	141
<b>Figure 6.50</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>9</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	142
<b>Figure 6.51</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>10</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	142
<b>Figure 6.52</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>11</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	143
<b>Figure 6.53</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>12</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	143
<b>Figure 6.54</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>13</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	144
<b>Figure 6.55</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>14</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	144
<b>Figure 6.56</b> : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M) de <b>15</b> à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■). ....	145
<b>Figure 6.57</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>1</b> à 267 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M). ....	146
<b>Figure 6.58</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>2</b> à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M). ....	147

<b>Figure 6.59</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>3</b> à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	148
<b>Figure 6.60</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>4</b> à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	149
<b>Figure 6.61</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>5</b> à 722 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	150
<b>Figure 6.62</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>6</b> à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	151
<b>Figure 6.63</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>7</b> à 691 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	152
<b>Figure 6.64</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>8</b> à 392 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	153
<b>Figure 6.65</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur la molécule <b>9</b> à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	154
<b>Figure 6.66</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur la molécule <b>11</b> à 394 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	155
<b>Figure 6.67</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>12</b> à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	156
<b>Figure 6.68</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur <b>13</b> à 400 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	157
<b>Figure 6.69</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué <b>14</b> à 489 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M). ....	158
<b>Figure 6.70</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur la molécule <b>15</b> à 434 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF <sub>6</sub> (0,1 M).....	159
<b>Figure 6.71</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de <b>1</b> à 267 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. ....	160
<b>Figure 6.72</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de <b>2</b> à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. ....	160
<b>Figure 6.73</b> : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de <b>3</b> à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. ....	161

**Figure 6.74** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **4** à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 161

**Figure 6.75** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **5** à 722 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 162

**Figure 6.76** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **6** à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 162

**Figure 6.77** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **7** à 691 nm, variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 163

**Figure 6.78** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **8** à 392 nm, variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 163

**Figure 6.79** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **9** à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 164

**Figure 6.80** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **10** à 712 nm, variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 164

**Figure 6.81** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **11** à 394 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 165

**Figure 6.82** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **12** à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 165

**Figure 6.83** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **13** à 400 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 166

**Figure 6.84** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **14** à 489 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. .... 166





## Abréviations

AFM : Microscopie à force atomique

CV : Voltampérométrie cyclique

$E_{1/2}$  : Potentiel à mi-hauteur

$E_g$  : Différence énergétique (bande interdite) entre les orbitales HOMO et LUMO

DMF : *N-N*-diméthylformamide

DP : Degré de polymérisation

EDOT : 3-4,éthylènedioxythiophène

$E_{ox}$  : Potentiel d'oxydation

$E_{red}$  : Potentiel de réduction

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

ITO : Oxyde d'Etain et d'Indium

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire inoccupée

OPV : Cellule photovoltaïque organique

PAMAM : Polyamidoamine

PEG : Polyéthylène glycol

PNDB : Tétrafluoroborate de *p*-nitrobenzenediazonium

PNIPAM : Poly(*N*-isopropylacrylamide)

RMS : Root Mean Squared : rugosité de surface déterminé par AFM selon l'axe *z*.

SWV : Voltampérométrie à signaux carrés

TBABF<sub>4</sub> : Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium

TPA : Triphénylamine

## Remerciements

Je souhaiterai en premier lieu remercier les Professeurs William Skene et Daniel Bélanger, non seulement pour m'avoir permis de travailler au sein de leur laboratoire, mais également pour m'avoir donné les moyens d'étudier concepts de chimie qui m'étaient alors totalement inconnus. Une mention spéciale pour le Professeur William Skene qui a pris beaucoup de son temps pour relire les (très) nombreuses versions de ce manuscrit.

Je n'oublierai pas Galina Schul, ancienne post-doctorante dans le groupe du Professeur Daniel Bélanger, qui m'a initié à l'électrochimie et plus particulièrement au greffage électrochimique. Je remercie également à Monica Walesa-Chorab, Maxime Romain et Heather Filiatrault, également des anciens post-doctorants du groupe du Professeur William Skene, pour les connaissances qu'ils m'ont apportés ainsi que pour leur amitié. Les 'pauses muffins' à discuter de chimie avec Maxime resteront pour moi des moments inoubliables, de même que les jeux de mots improbables et la bonne humeur inaltérable d'Heather.

Vient ensuite Yohan Gautier, ancien étudiant au doctorat, véritable camarade de laboratoire dans les meilleurs moments comme dans les plus mauvais. Merci pour ton aide et tes conseils précieux pour mes premiers pas dans le groupe. Je n'oublierai jamais mes multiples victoires contre toi au squash et à Mario Kart.

Je tiens ensuite à remercier Marie-Hélène Tremblay, ancienne étudiante à la maîtrise et nos stagiaires de l'été dernier ; Julian Truchau pour son sens de l'événementiel hors du commun, Mathieu Frémont pour ses moments de poésie et Pierre-Olivier Roy pour ses conseils en matière de santé et sécurité.

J'ai finalement une pensée toute particulière pour ma famille et mes amis restés en France. Merci à eux pour leur soutien dans cette aventure

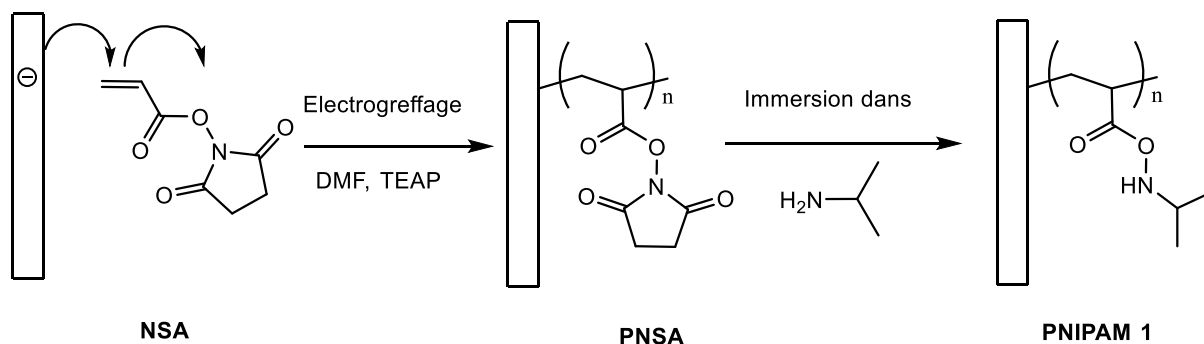
# Chapitre 1. Introduction

## 1.1 Revue de la littérature

Développé dans les années 1980, le greffage chimique est une méthode de fonctionnalisation de surface très utilisée.<sup>1,2</sup> Elle permet la formation d'un lien covalent entre un substrat solide et une espèce organique par le biais d'un transfert d'un électron. Les substrats peuvent être conducteurs tels que des métaux et du carbone ou alors des semiconducteurs. La réaction électrochimique amenant à la greffe peut être réalisée soit par réduction soit par oxydation de l'espèce organique. Celle-ci va alors donner lieu à une espèce active qui va ainsi réagir avec un électron disponible sur l'électrode de travail qui fait office de support.

De nombreuses techniques de greffage existent, si bien qu'aujourd'hui une très vaste gamme de molécules fonctionnalisées peuvent être employées. Une des premières méthodes développée concerne l'utilisation de vinyliques en 1982 par Lécayon et al.<sup>3</sup> Ils ont pour la première fois réussi à déposer une fine couche de polymère sur une électrode métallique. Depuis, le mécanisme de greffage a été largement étudié et amélioré. Il est dorénavant possible de greffer de nombreux vinyliques, allant du simple acrylonitrile,<sup>4</sup> aux acrylates,<sup>5,6</sup> des méthacrylates,<sup>7</sup> jusqu'à des molécules plus complexes.<sup>8,9</sup> Cette technique requiert toutefois un environnement inerte, imposant de travailler dans une boîte à gants et d'utiliser des réactifs anhydres et distillés.

Le greffage des acrylates offre une alternative intéressante aux techniques de dépôt habituelles lorsqu'il s'agit de recouvrir une surface avec un polymère. En effet, la littérature regorge d'exemples où des polymères sont greffés à partir d'un précurseur contenant une fonction acrylate. Le groupe de Gabriel est très prolifique dans ce domaine, il rapporte la formation d'un film de poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) sur une surface de silicium<sup>5</sup> en deux étapes. La première consiste à greffer des chaînes de *N*-succinimidyl acrylate (NSA) sur l'électrode de silicium par le biais d'un courant cathodique amenant à la formation d'une liaison à partir de la mise en commun d'un électron du substrat et d'un électron de la double liaison. Ce processus est analogue à celui d'une polymérisation anionique et donne lieu à la formation d'un film de poly(*N*-succinimidyl acrylate) (PNSA). Le greffage s'effectue dans du DMF à un potentiel d'environ -1,8 V par rapport à une électrode de référence en argent. Un schéma du mécanisme réactionnel est donné en Figure 1.1 ci-après.



**Figure 1.1** : Mode opératoire et mécanisme aboutissant au greffage d'un film de PNIPAM sur une électrode de silicium.

La réaction de polymérisation, constituant la seconde étape, peut ensuite avoir lieu à partir du site actif nouvellement formé. Finalement, la « conversion » du polymère en PNIPAM est simplement effectuée par immersion dans de l'isopropylamine.

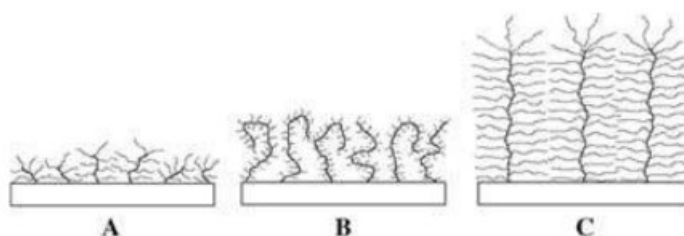
L'emploi de silicium comme support est très demandé dans le domaine de la micro-électronique. Celui-ci requiert cependant un prétraitement à l'acide fluorhydrique<sup>10</sup> afin d'enlever la couche d'oxyde présente à sa surface pour l'activer. Il se forme ainsi une liaison silicium-carbone lors du greffage qui est malheureusement hydrolytiquement instable. En effet, celle-ci peut se rompre si des lavages intensifs dans un bon solvant sont réalisés. Ce qui entraîne des problèmes de purification dans un domaine où la pureté et la régularité des dépôts est critique.

Le greffage d'acrylate sur des aciers est également réalisable comme montré par le groupe de Ignatova.<sup>9</sup> Dans ce cas-ci, une réaction de polymérisation contrôlée par nitroxyde à la suite du greffage a permis d'aboutir à la formation du polymère. L'emploi d'un acier peut paraître surprenant aux premiers abords, mais il trouve son intérêt dans le domaine du médical où des aciers inoxydables sont encore très courants grâce à leur nature inerte. Le dépôt de polymères conjugués par un processus anodique ne peut pour l'instant se faire que sur des métaux nobles,<sup>11</sup> contrairement au greffage cathodique. Les métaux nécessitent également un prétraitement afin d'enlever les oxydes métalliques présents à leur surface.

De même que précédemment, le greffage s'effectue par réduction de l'acrylate dans du DMF et à un potentiel de -2 V. Cet acrylate offre la particularité de posséder une fonction nitroxyde qui

permettra par la suite de contrôler les réactions de polymérisation de deux acrylates et d'un styrène. Le taux de conversion après optimisation approche les 90%, ce qui ouvre la voie à de futures applications. La fonctionnalisation de surface par voie électrochimique est donc une technique montrant un réel potentiel qui pourrait, dans un futur proche, être suffisamment aboutie pour concurrencer les dépôts réalisés en phase vapeur.

Il est également possible de greffer du polyéthylène glycol (PEG) sur une surface de silice.<sup>8</sup> L'intérêt porté au PEG provient de sa biocompatibilité exceptionnelle faisant de lui un candidat très prometteur pour le développement de nouveaux implants. De ce fait, il est vital de pouvoir le déposer en fines couches et de contrôler son degré de polymérisation de même que l'homogénéité du film formé. À cette fin, deux macromonomères constitués d'une molécule de PEG encapsulée par un ou deux groupements acryliques (notés A) ont été électrogreffés à partir d'une solution de DMF. La polymérisation a amené à la formation d'un squelette en acrylate disposant de ramifications en PEG. Des mesures par spectrométrie infrarouge ont confirmé la présence de PEG sur les surfaces de silicium. L'étude des bandes de vibration des CH<sub>2</sub> a permis de déterminer les conformations adoptées par celui-ci, illustrées en **Figure 1.2**. Différents degrés de polymérisation ont été étudiés. Il en ressort la possibilité d'obtenir une surface dont la morphologie est bien définie à partir de seulement quelques unités polymérisées (**Figure 1.2C**). En effet, le film formé s'apparente à des couches horizontales de PEG reliées entre elles par un squelette d'acrylonitrile.

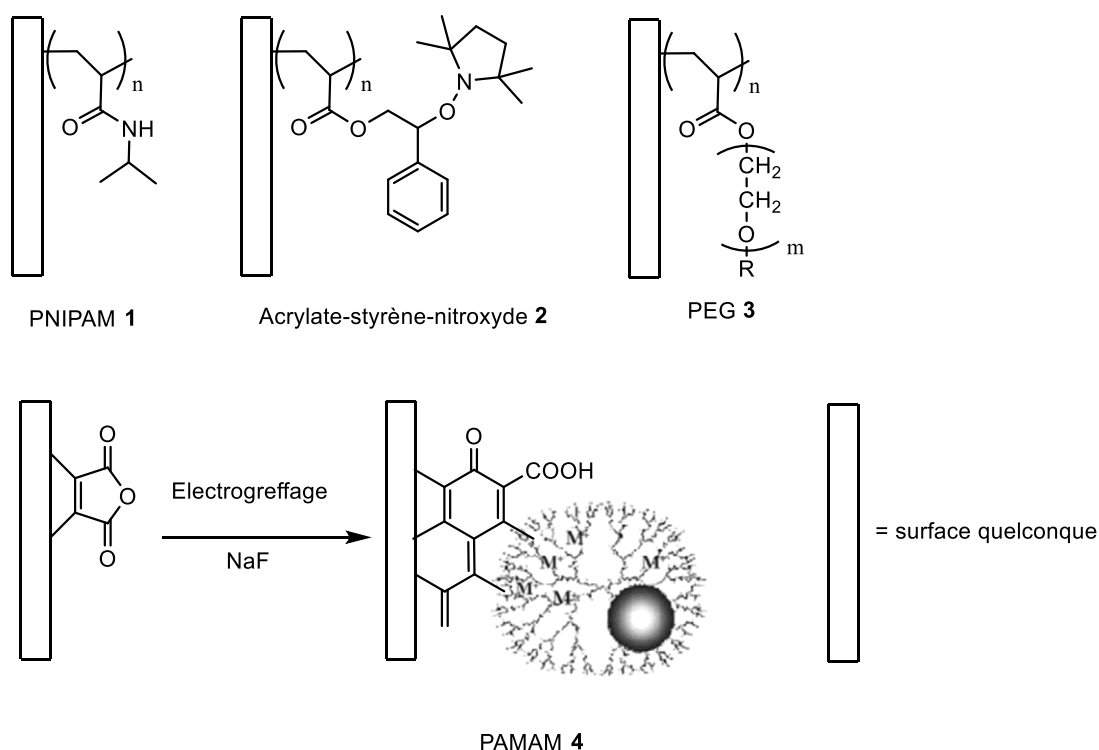


**Figure 1.2 :** Structures et conformations du poly(A-PEG) (A) et poly(A-PEG-A) (B et C) électrogreffés à partir de A-PEG ( $M_n = 454$  g/mol, DP=7 ; A) , de A-PEG-A ( $M_n = 258$  g/mol, DP=3 ; B) et de A-PEG-A ( $M_n = 700$  g/mol, DP=13 ; C)<sup>13</sup>. A= acrylonitrile.

On rapporte également dans la littérature des exemples de greffe à base d'alcools,<sup>12-14</sup> réalisés en milieu acide et sur des électrodes en carbone uniquement. L'une d'elle a mené à la greffe de

dendrimères de polyamidoamine (PAMAM) terminés par une fonction hydroxyle sur des électrodes de carbone vitreux. Ces dernières nécessitent d'être polies et rincées de manière à obtenir une surface propre. Cette étape est critique dans le processus de greffage suivant, car la réactivité de la substitution nucléophile qui va se produire est augmentée par l'homogénéité de surface de l'électrode. La surface de carbone est d'abord fonctionnalisée dans de l'acide sulfurique à 0,5 M sous un potentiel de 1,6 V pendant une heure, de manière à greffer l'acide phtalique anhydre.<sup>15</sup> Celle-ci réagit ensuite avec la fonction hydroxyle des PAMAM afin d'attacher les dendrimères sur l'électrode. Cette réaction est menée par l'application d'un courant anodique de 1,6 V dans une solution de fluorure de sodium pendant une heure.

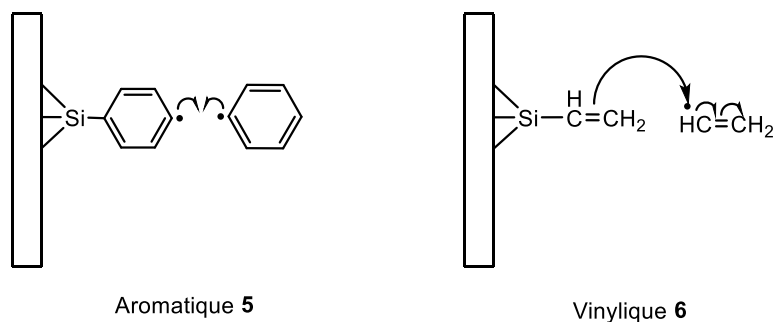
La Figure 1.3 ci-dessous regroupe les différentes molécules greffées énoncées précédemment.



**Figure 1.3 :** Aperçu de différents polymères greffés électrochimiquement sur des surfaces par réduction.

Certains groupes de recherche ont développé une technique permettant le greffage de réactifs de Grignard.<sup>16,17</sup> Parmi eux, le groupe de Fella rapporte le greffage d'aromatiques<sup>16</sup> et d'aliphatiques.<sup>10</sup> La décomposition d'un réactif de Grignard sous un potentiel anodique est connue

pour générer des radicaux actifs<sup>18</sup> pouvant se lier à un atome d'hydrogène provenant soit de la surface de silicium soit du solvant aboutissant ainsi à la recombinaison du réactif par abstraction ou par dimérisation. Ainsi, il est nécessaire de choisir un solvant avec des protons non labiles tels que le benzène ou le dichlorobenzène. Le greffage abouti donc à la formation d'une liaison silicium-hydrogène créée par l'attaque d'un groupement SiH de surface par un radical. Cependant, en plus des inconvénients déjà énumérés et dû à la réactivité de ce type de composés, les conditions expérimentales sont très contraignantes. Elles impliquent en effet, de travailler sous une atmosphère dépourvue d'oxygène et d'humidité, nécessitant l'emploi d'une boîte à gants. De plus, seules des électrodes de silicium sont compatibles avec ce mode opératoire, ce qui limite grandement les possibilités d'applications.

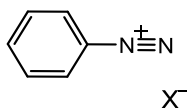


**Figure 1.4 :** Greffage chimique par l'intermédiaire de liaisons siloxanes.

Des groupements amines peuvent également être greffés. Ce type de processus a été développé pour la première fois par Barbier et Pinson en 1990 pour greffer des amines aliphatiques sur des fibres carbone<sup>19</sup> et a été, depuis, très largement utilisé et amélioré. De nombreux groupes de recherche travaillent sur cette méthode afin de fonctionnaliser des surfaces, notamment avec des dérivés de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT),<sup>20</sup> des substituants Boc (*tert*-butylcarbamate)<sup>21</sup> qui après déprotection offrent une amine primaire libre de réagir ou encore de la *p*-phénylènediamine qui après polymérisation a donné d'un réseau tridimensionnel en polyaniline.<sup>22</sup>

Enfin, un autre grand volet du greffage électrochimique emploi des sels de diazonium.<sup>23</sup> Un diazonium est un cation extrêmement réactif possédant deux atomes d'azote et généré après diazotisation d'une amine primaire.

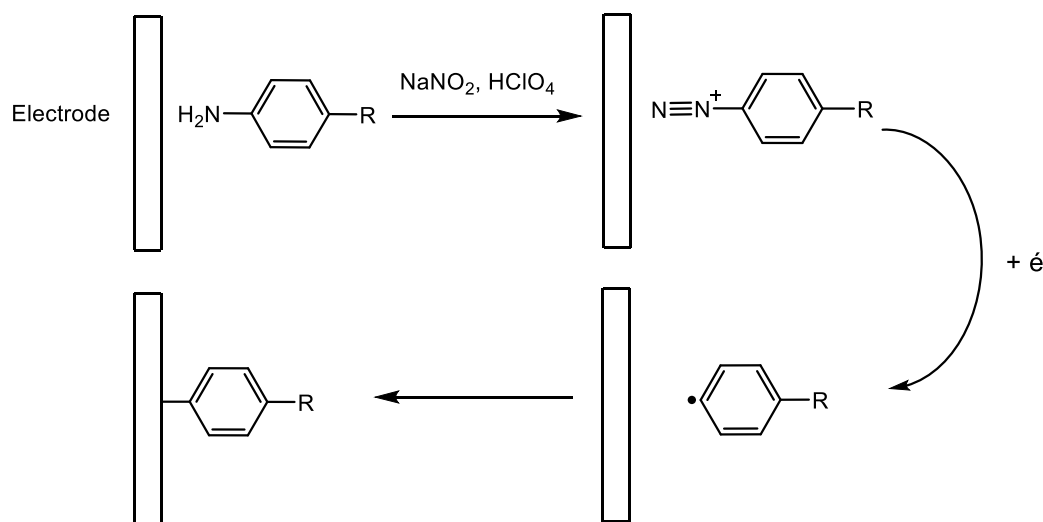




**Figure 1.5 :** Exemple d'un ion diazonium aromatique.

Les réactions de greffage sont menées grâce à la formation de cations diazonium à partir d'une amine sous l'influence d'un courant cathodique.<sup>24</sup> L'intérêt majeur dans l'emploi de sels de diazonium réside dans la diversité de fonctionnalisations possibles et la versatilité de son utilisation. En effet, il est très aisé de synthétiser une vaste gamme d'amines aromatiques, précurseurs de ces sels. De nombreuses réactions de couplages permettent aboutir directement à la formation d'une amine telles que les couplages de Suzuki,<sup>25</sup> de Buchwald-Hartwing,<sup>26,27</sup> de Heck<sup>28</sup> ainsi que d'autres protocoles d'activations.<sup>29</sup> Un des moyens les plus simples d'obtenir une amine primaire reste la réduction d'un groupement nitro.<sup>30</sup> De nombreux sels de diazonium sont de plus, commercialement disponibles.

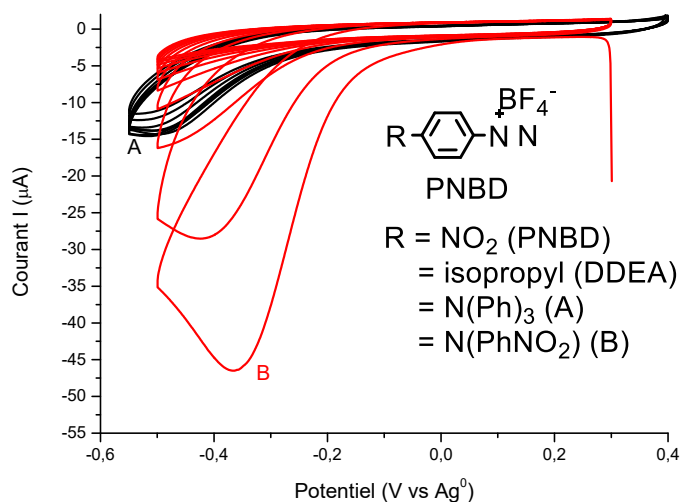
La Figure 1.6 ci-dessous présente le mécanisme général de greffage sur l'électrode par l'intermédiaire d'un sel de diazonium. Celui-ci, formé à l'étape deux, est généré en solution soit par ajout de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) et d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ )<sup>31</sup> soit par ajout de *tert*-butyle nitrite. Sous l'action d'un potentiel cathodique, ce sel se décompose en un radical cation, pouvant se lier de façon covalente à un électron de surface.



**Figure 1.6** : Mécanisme général de greffage électrochimique à partir d'un ion diazonium sur une électrode par voie cathodique.

Pilan et al <sup>32</sup> ont récemment étudié les conditions expérimentales aboutissant au greffage de deux sels de diazonium qui sont disponibles commercialement. Le premier, le tétrafluoroborate de *p*-nitrobenzène diazonium (PNBD) a été choisi pour son groupement nitro, tandis que le second : le tétrafluoroborate de 4-diazo-*N,N*-diéthylaniline (DDEA) l'a été pour son amine. Du fait de son groupement nitro, le PNBD a un caractère électro-accepteur, alors que le DDEA est plutôt électro-donneur grâce à son amine. L'étude porte donc sur l'influence de ces différents caractères lors du greffage. Celui-ci se déroule par application d'un potentiel suffisant pour réduire l'ion diazonium.

Le greffage s'effectue par le biais d'une solution contenant un électrolyte et la molécule concernée dans laquelle sont immergées les trois électrodes. L'électrode de travail est ici une électrode de carbone vitreux, qui est un disque de carbone dont l'extrémité est polie. L'électrolyte est du tétrafluoroborate de tétrabutyleammonium (TBABF<sub>4</sub>) à 0,1 M dissout dans de l'acétonitrile et la concentration des molécules à greffer est fixée à 10 mM. Le greffage est réalisé dans ce cas-ci par réduction à une vitesse 100 mV/s. Les courbes observées dans des conditions de greffage sont telles que celles présentées en Figure 1.7. Par souci de clarté, les courbes présentées ci-après ne sont pas celles provenant de l'article rédigé par Pilan et al, <sup>32</sup> mais des courbes expérimentales obtenues avec deux molécules ayant des affinités électroniques en rapport avec le PNBD et le DDEA.



**Figure 1.7 :** Cycles successifs (100 mV/s, 10 cycles) observés sur une électrode de carbone vitreux dans 10 mM de *N,N*-Bis(4-nitrophenyl)benzene-1,4-diamine (A -) et de 4-Phényltriphénylamine (B -).<sup>32</sup>

Les courbes présentées en Figure 1.7 sont ici irréversibles, indiquant qu’une réaction également irréversible a lieu. Lors du second cycle, les pics de réduction observés à -0,36 et -0,50 V par rapport à l’électrode de référence en argent disparaissent presque totalement, ce qui met en avant le blocage de la surface de l’électrode par des molécules organiques qui y sont attachées de manière covalente.

Les potentiels de réduction de ces deux molécules sont très différents et sont cohérents avec leur caractère électro-accepteur et électro-donneur. En effet, le PNDB (B) est électro-accepteur du fait de son groupement nitro, il est donc plus facilement réduit. Ceci se traduit par un déplacement vers des potentiels moins négatifs. A l’inverse, le DDEA (A), électro-donneur amène à un déplacement vers des potentiels plus négatifs.

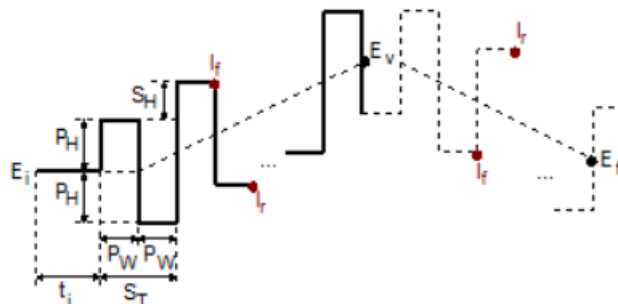
Après une opération de greffage, se pose la question de déterminer la quantité de matière déposée sur l’électrode. Il s’agit alors de calculer la concentration surfacique ( $\Gamma$ ) à la suite de la réaction. Ce calcul fait intervenir la quantité de courant ( $Q$ ) impliquée dans la réaction, la surface de l’électrode ( $A$ ), la vitesse de balayage ( $v$ ) et le nombre d’électrons échangés ( $n$ ). Il provient de l’équation de Laviron se résumant comme il suit :

$$Q = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma}{4RT}, \text{ et la concentration surfacique : } \Gamma = \frac{4QRT}{n^2 F^2 v A}.$$

Cette équation fait également intervenir des paramètres expérimentaux que sont la température T en Kelvin, la constante des gaz parfait R (8,134 J/mol.K) et la constante de Faraday (96 485 C/mol). La concentration surfacique est homogène à un nombre d'électrons par unité de surface (é/m<sup>2</sup>). La concentration surfacique ainsi calculée est une valeur théorique en supposant une efficacité de greffage de 100%, c'est à dire que toutes les molécules réduites sont éventuellement greffées.

Les conditions expérimentales dans lesquelles est effectué le greffage influent ce rendement. En effet, si la concentration de la molécule à déposer est le paramètre le plus évident et le plus important, il faut également tenir compte du « temps d'incubation » qui correspond au temps donné au sel pour former l'espèce à greffer avant de lui appliquer un potentiel. La détermination de celui-ci est totalement empirique et son optimisation ne peut se faire qu'après analyse des différents greffons. Pour cela, les électrodes greffées sont rincées puis passées dans un bain à ultrasons de manière à enlever toutes les molécules qui pourraient être physisorbées sur la surface. S'en suit une mesure par voltampérométrie cyclique (CV) ou par signaux carrés (Square Wave Voltametry ; SWV) de cette électrode. Cette mesure permet d'observer le potentiel d'oxydation de l'espèce greffée et son intensité donne de manière qualitative la quantité de matière déposée. Une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique est souvent réalisée en parallèle et permet de mettre en évidence le « blocage » de l'électrode par l'espèce greffée. En effet, le film formé lors du greffage va agir comme un isolant électrique sur l'électrode et va donc diminuer la quantité de courant circulant dans celle-ci. Il est donc aisé de comparer le taux de greffage lorsque différents temps d'incubations sont appliqués.

La voltampérométrie à signaux carrés consiste à faire varier le potentiel entre deux valeurs fixes de la même manière qu'en voltampérométrie cyclique. La différence est ici que l'évolution du potentiel n'est pas linéaire, mais forme plutôt des paliers dont les valeurs maximums et minimums donnent une valeur moyenne correspondant au signal qui serait appliqué en voltampérométrie cyclique. Un schéma représentant la variation du potentiel produite par le potentiostat en SWV est donné en Figure 1.8.

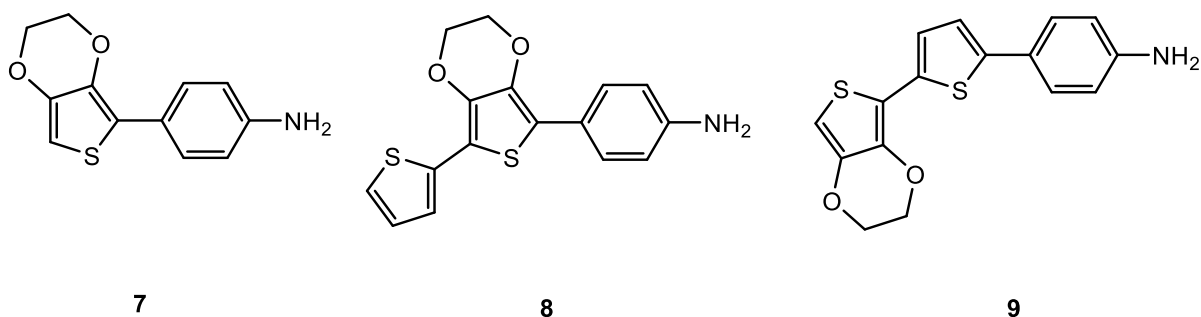


**Figure 1.8 :** Variation du potentiel en voltampéométrie à signaux carrés. Ec-Labs ©.<sup>33</sup>

Cette technique, du fait de la mesure d'une valeur moyenne donne un signal réponse plus précis et sensible car elle permet la séparation des signaux capacitifs et non-capacitifs. Par conséquent, de faibles quantités d'espèces actives peuvent être révélées, ce qui en fait une technique de choix pour mesurer une électrode fonctionnalisée.

Récemment, le groupe de Lacroix<sup>20</sup> a réalisé le greffage de trois molécules dérivées du EDOT sur trois types d'électrodes ; une électrode en carbone de carbone vitreux, une électrode en or et une plaque d'ITO. Ce qu'on appelle communément une plaque d'ITO correspond en fait à une plaque de verre ayant subi un dépôt d'oxyde d'étain et d'indium sur une de ses faces. Ce dépôt procure des propriétés de conduction électriques sur l'une des faces, rendant ainsi possible son utilisation en tant qu'électrode. Les électrodes d'ITO sont particulièrement appréciées dans les domaines de l'électronique organique de par leur transparence, ce qui en fait des candidats de choix pour réaliser entre autre : des OLEDs, des cellules photovoltaïques organiques (OPV) et des transistors à effet de champ (OFET).

Dans ce cas-ci, la génération des ions diazoniums a été effectuée par réduction en utilisant le *tert*-butyl nitrite afin de disposer d'une solution non-acide. L'électrolyte est quant à elle composée de tétrafluoroborate de tétrabutyleammonium à 0,1 M dilué dans de l'acétonitrile. La concentration en molécule à greffer varie entre 5 et 0,5 mM et le temps d'incubation est fixé à 5 minutes.



**Figure 1.9 :** Structure des trois amines synthétisées puis greffées sur des électrodes par le groupe de Lacroix.<sup>34</sup>

Des mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont été menées sur les électrodes fonctionnalisées afin de déterminer l'homogénéité et l'épaisseur des dépôts. Les topographies montrent que les films ne présentent pas de défauts à l'échelle de l'AFM et des essais de délaminage ont permis de mettre en évidence que l'épaisseur de ces derniers était dépendante du nombre de cycles de voltampérométrie effectués lors du greffage. Ce qui rend cette technique particulièrement attrayante est qu'elle offre le contrôle de l'épaisseur avec le greffage.

On rapporte également dans la littérature des cas où les sels de diazonium ne seraient pas générés *in situ* lors du greffage, mais directement synthétisés.<sup>21</sup> Ceux-ci se présentent alors sous forme de sels de tétrafluoroborate et sont obtenus par réaction avec un agent nitrosant.<sup>35</sup> L'intérêt est surtout d'obtenir un produit stable et inerte qu'il est possible de conserver pour une utilisation future. Cette voie de synthèse permet également de greffer des molécules possédant des fonctions de protection de type NH-Boc.<sup>21</sup> Ceci permet de greffer la molécule puis de la déprotéger sous des conditions habituelles,<sup>36</sup> exposant ainsi sa fonction amine à la surface de l'électrode. Ceci permettant donc de réaliser une fonctionnalisation post-greffage.

Ce type de greffage offre plusieurs avantages : le premier étant la formation d'une liaison covalente robuste. En effet, la liaison formée ne souffre d'aucun problème de stabilité comme cela peut être le cas avec d'autres techniques. Ce qui permet de réaliser des fonctionnalisations post-greffage par l'intermédiaire de différentes réactions chimiques. Il permet d'assurer la conduction des électrons circulant de l'électrode vers la molécule déposée. Ce qui, avec une électrode transparente comme de l'ITO, s'avère particulièrement intéressant pour le développement de dispositifs électroniques. Enfin, il permet la réalisation de monocouches à partir du moment où le

monomère est bien défini. Ceci signifie que l'occupation des sites actifs d'un aryle est un paramètre à prendre en considération de manière à empêcher ou à favoriser la polymérisation du monomère.

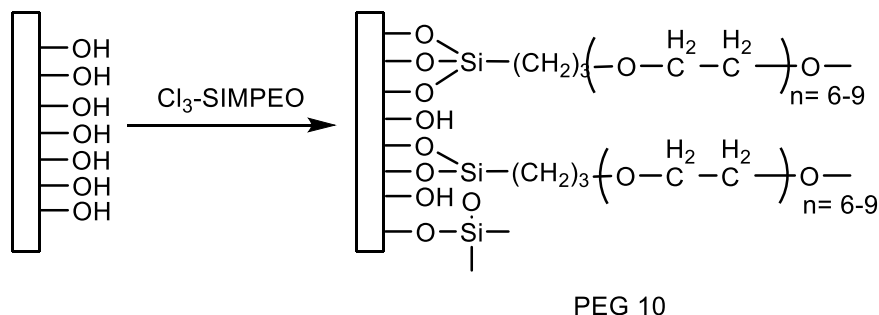
Malheureusement, cette technique possède toutefois quelques limitations, notamment due à la nécessité d'employer des amines. En effet, certaines amines peuvent être sujettes à des problèmes de stabilité, rendant leur conservation fastidieuse et leur utilisation délicate.<sup>34</sup> Cet inconvénient peut toutefois être pallié en utilisant des voies de synthèse faisant intervenir des fonctions de protection des amines. De plus, comme mentionné précédemment, les composés peuvent amener à des réactions parasites, aboutissant à une polymérisation plutôt qu'à la greffe même de l'espèce considérée. L'électropolymérisation de l'aniline est d'ailleurs l'exemple le plus courant.<sup>37</sup> La encore, des stratégies de synthèses permettent de contourner cette difficulté.

Le greffage chimique n'est toutefois pas une exclusivité de l'électrochimie, il est possible de créer des liens entre une surface et une molécule par l'intermédiaire d'une réaction chimique.<sup>38,39</sup> Celle-ci faisant intervenir une molécule fonctionnalisée et un site réactif libre sur la surface. Un site réactionnel est généré sur une surface par oxydation de celle-ci ou par traitement ozone. La nature de la surface définit généralement le choix de la fonction utilisée. En effet, on retrouve de nombreux silanols,<sup>40</sup> alkoxyanes<sup>41</sup> ou encore des acides carboxyliques<sup>42,43</sup> sur des surfaces de silicium oxydées alors que des substrats métalliques permettent l'utilisation de phosphates ou de phosphonates. Enfin, des disulfures<sup>44</sup> ou des thiols<sup>45</sup> peuvent être utilisés de pair avec des métaux nobles. C'est là un des gros inconvénients du greffage chimique, les possibilités de synthèses vont être dépendantes du choix du support. Ce dernier étant bien souvent limité au silicium et divers métaux, excluant ainsi les avantages procurés par l'ITO.

Cette dernière voie de greffage permet d'aboutir aussi bien à des monocouches qu'à des polymères dépendamment de la mono- ou polyfonctionnalité des molécules employées. En effet, une molécule monofonctionnalisée ne pourra former qu'un seul lien avec la surface, tandis qu'une molécule polyfonctionnalisée pourra créer de multiples liens, non seulement avec la surface, mais également entre molécules. Cela formant ainsi un véritable réseau.<sup>46</sup>

La formation de liaisons siloxanes est une des techniques les plus couramment employées en greffage chimique. Celle-ci consiste à oxyder une surface de silicium afin de former des liaisons silanes (Si-OH) à sa surface. Un assemblage spontané de monocouches s'effectue ensuite grâce à la réaction produite avec des molécules fonctionnalisées par des groupements chloro ou alkoxy.

Ceux-ci aboutissant à la formation de liens siloxanes (Si-O-Si). Ce processus, entièrement chimique peut s'avérer long (entre 2 et 24 heures) et nécessite souvent d'être réalisé dans une boîte à gants.<sup>50</sup>



**Figure 1.10 :** Greffage chimique de polyéthylène glycol (PEG) par formation de liens siloxanes<sup>47</sup> sur une surface. Cl<sub>3</sub>-SIMPEO = 2-méthyl[(polyéthylèneoxy)propyl] trichlorosilane.

On trouve également des exemples de greffages assez particuliers : Tiwari a rapporté le greffage de chaînes d'acrylamide sur de la résine de *Cassia reticulata*,<sup>48</sup> une plante dont l'huile est utilisée dans le traitement de certaines formes d'arthrite. L'intérêt de ce greffage réside dans l'amélioration des propriétés de floculation de la résine lorsque fonctionnalisée avec des chaînes de poly(acrylamide). Expérimentalement, ce greffage est effectué par l'intermédiaire de sulfite de sodium et de sulfate de cérium et d'ammonium. Le greffage chimique ne se limite donc pas à la modification d'électrodes mais touche des domaines aussi vastes que la biochimie.

De nombreux greffages chimiques sont effectués par le biais de thiols. Des monocouches peuvent s'auto-assembler par chimisorption d'alcanethiols sur des surfaces de cuivre, d'argent et d'or.<sup>45</sup> Plus récemment, des thiols ont été greffés sur des nanotubes de carbone afin de développer une résine pouvant être polymérisable par lithographie laser.<sup>49</sup> Des structures en trois dimensions ont ainsi été formées par auto-assemblage des nanotubes de carbone sur des surfaces de silicium et de polyéthylène téréphtalate. Les thiols trouvent par conséquent divers usages même si la forte odeur qu'ils dégagent tend à limiter leur emploi.

Le procédé de greffage chimique est toutefois limité par la disponibilité des sites réactionnels. Celle-ci diminue évidemment au cours du greffage et certains sites peuvent se retrouver « obstrués » par les molécules greffées du fait d'une gêne stérique, comme cela est illustré en



Figure 1.10. La diminution du nombre de sites disponibles entraîne de plus des variations de cinétique de greffage.<sup>50</sup> Ceci pouvant finalement empêcher la formation de films uniformes tant sur l'épaisseur de la couche déposée que sur sa régularité.

Ainsi, le greffage électrochimique est une technique de choix pour ce qui est de la fonctionnalisation d'électrode. L'utilisation de sels de diazonium offre la possibilité préparer une couche électroactive pour des dispositifs électrochromiques. Un tel dispositif à la propriété de changer de couleur en fonction du potentiel qui lui est appliqué.<sup>50</sup>

Une autre possibilité offerte par le greffage électrochimique pour fonctionnaliser une électrode est de servir comme point d'ancrage pour un échange dynamique entre deux molécules. Un échange est dit dynamique lorsqu'un fragment constitutif d'une molécule (n) est remplacé par un autre afin de donner une nouvelle molécule (m). Ceci est rendu possible lorsque les molécules (m) et (n) sont reliées par l'intermédiaire soit d'une liaison réversible, (dans ce cas un cleavage permet la rupture de la liaison) soit d'une liaison covalente et réversible, qui grâce à l'application d'un stimuli va permettre la séparation de ces deux substituants. Le stimuli peut se présenter sous différentes formes telles que : la température,<sup>51</sup> le pH,<sup>52</sup> une irradiation lumineuse,<sup>53</sup> une fréquence,<sup>54</sup> ou encore un champ électrique.<sup>55</sup> Ainsi, il est possible de concevoir des systèmes pouvant d'être fonctionnalisés post-réaction.

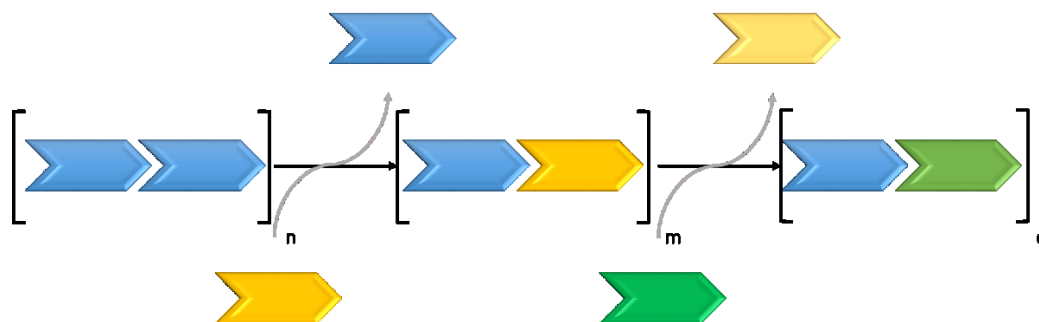


Figure 1.11 : Schéma du principe de deux échanges dynamique consécutifs.

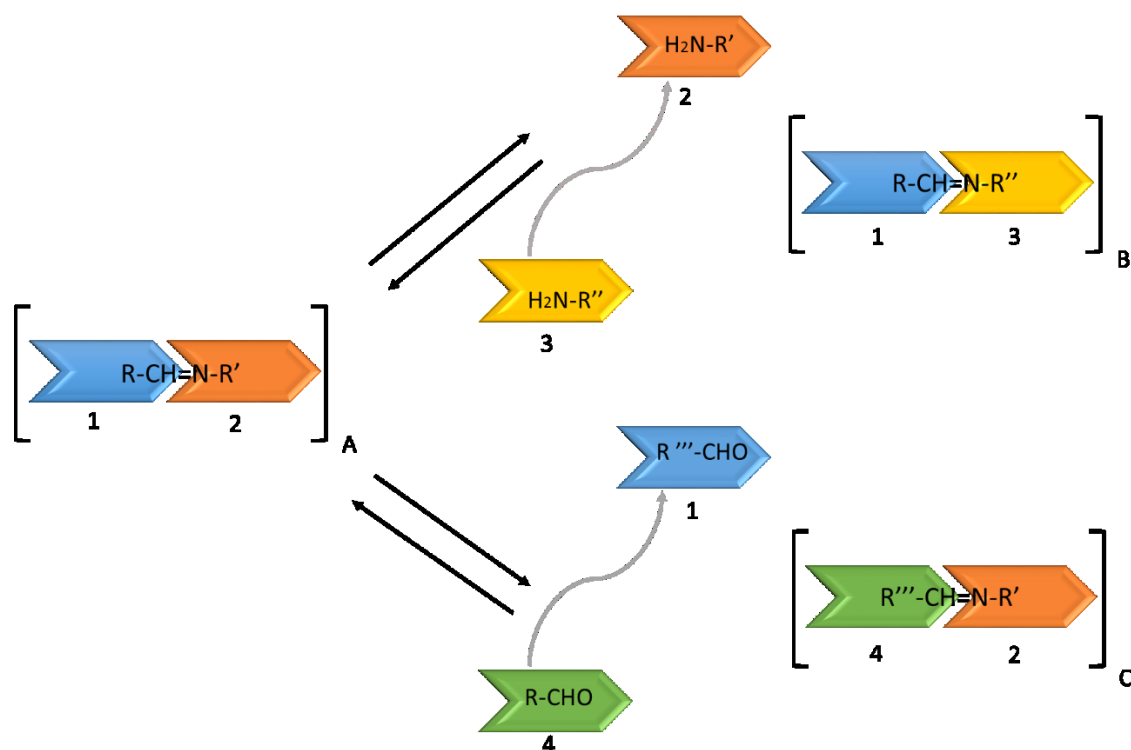
La majeure partie des applications usant de l'échange dynamique concerne les polymères auto-réparant. La recherche autour de ces systèmes suscite toujours autant d'intérêt<sup>56-58</sup> et de nouveaux matériaux voient le jour régulièrement comme des hydrogels à mémoire de forme,<sup>59</sup> des films de polymères poreux<sup>60</sup> ou encore des polymères étirables.<sup>61</sup> On trouve également des exemples où la propriété d'échange dynamique est utilisée pour contrôler l'activité d'une solution.<sup>62</sup>

Des polymères dynamiques peuvent également être développés, ceux-ci disposent de liaisons réversibles leur permettant d'échanger des fragments de macromolécules par d'autres, leur conférant ainsi des propriétés nouvelles. On parle alors de dynamères. Les premiers exemples de dynamères ont été mis au point le groupe de Jean-Marie Lehn en 2006.<sup>63</sup> Ils ont exploité, entre autres, la réversibilité de la liaison azométhine, pouvant être contrôlée par ajustement de la température ou du pH. La liaison azométhine est une double liaison entre un atome d'azote et de carbone. Celle-ci se forme par simple condensation entre un aldéhyde et une amine. Cette réaction aboutie à une liaison isoélectrique à une double liaison  $-C=C-$ ,<sup>64</sup> dont le sous-produit est de l'eau et ce sans nécessiter de conditions opératoires strictes telles que l'utilisation de catalyseur, de solvant anhydre ou encore d'atmosphère inerte. Cette liaison est également très robuste face à des conditions oxydantes ou réductrices.<sup>65,66</sup> Les premiers dynamères ont permis de mettre au point des polymères en solution, dont l'absorption et la fluorescence variaient en fonction du groupement auquel ils étaient liés. Plus tard, des films de polymères<sup>67</sup> furent réalisés à partir de quatre monomères : deux aldéhydes et deux amines et leur propriétés mécaniques ont été étudiées. Deux films ont été synthétisés, un film souple et étirable et un autre rigide et cassant. Il a été montré que les propriétés mécaniques des films pouvaient être modulées en fonction de l'apport d'un des constituants du film opposé. De plus, le phénomène de recombinaison/réarrangement permettant « d'intégrer » le nouveau groupement est fortement catalysé par la température. Un taux de conversion de 99% a été atteint en 10 minutes à 120 °C contre seulement 82 % à température ambiante au bout de 30 jours.

Dans un autre registre, la réaction de Diels-Alder<sup>68</sup> est cette fois-ci à l'origine de l'échange dynamique. En effet, on sait depuis la fin des années 70<sup>69</sup> que la réaction de cyclo-addition entre un furane et un maléimide amène à un polymère réticulé thermiquement. Depuis, de nombreux systèmes exploitant cette réaction ont été développés. Lorsque chauffés au-delà de 120 à 150 °C, ceux-ci se dissocient de manière homolytique et après refroidissement en dessous de 50 °C, la liaison rompue précédemment se reforme. Malheureusement, ce processus n'est pas complètement réversible, de ce fait, le polymère se dégrade au fur et à mesure qu'il subit des cycles de dissociation/réparation. Des systèmes réversibles à température ambiante ont également été démontrés.<sup>70</sup>

Enfin, des polymères présentant la particularité de pouvoir se défaire d'un de leur composant lorsqu'ils sont en présence d'un autre de même nature sont mis au point.<sup>71</sup> On parle alors d'échange

dynamique multiple ou de double dynamères. Ceci revient à considérer plusieurs blocs interchangeables entre eux. Un polymère est obtenu à partir de deux blocs 1 et 2 et peut, en présence d'un troisième bloc (3) qui est de même nature qu'un des deux motifs précédents, se dissocier puis se recombinaison avec le nouveau bloc au détriment du bloc 1 ou 2.



**Figure 1.12 :** Echange dynamique multiple basé sur la réversibilité de la liaison azométhine.

La Figure 1.12 ci-dessus montre l'exemple où l'oligomère A est composés des blocs 1 et 2, respectivement un aldéhyde et une amine. Après un ajout de l'aldéhyde 4 par excès de trois équivalents, un suivi de la réaction par RMN <sup>1</sup>H démontre le lent remplacement de l'aldéhyde 1 par le 4 pour former l'oligomère C.<sup>71</sup> La lenteur de cette réaction est due au fait qu'elle ne soit pas catalysée par un acide. Il est également possible de considérer le cas où l'amine 2 serait remplacée par la 3 pour amener à la formation de l'oligomère B.

Du fait de leur faculté intrinsèque à changer leurs composants en réponse à un stimuli, ce type de polymères et par extension de matériaux, peuvent en principe s'adapter à l'environnement dans lequel ils sont immergés. Ceci ouvrant la voie à des matériaux intelligents, dont le comportement

et par conséquent les propriétés s'adaptent à l'environnement. Partis de ce principe, il n'est pas étonnant de voir apparaître de nouvelles molécules<sup>72</sup>, dont les propriétés optiques sont modulables. En effet, la réversibilité de la liaison azométhines a permis de mettre en évidence un échange dynamique aboutissant à des variations dans les spectres d'émission et d'excitation.

L'attrait de cette propriété concerne également la fonctionnalisation de surface en exploitant la réversibilité de la liaison azométhine. De précédentes recherches au sein du groupe Skene ont démontré la faisabilité de synthétiser des polymères dynamiques possédant ces liaisons particulières.<sup>73</sup>

Bien qu'il existe d'autres types de liens covalents réversibles comme les disulfures<sup>74,75</sup> ou ceux basés sur des réactions de Diels-Alder,<sup>76</sup> les azométhines ont démontré leur viabilité dans la synthèse de matériaux ayant des propriétés électrochromiques.<sup>77-79</sup> En effet, la nature de la liaison fait qu'elle ne rompt pas le transport des électrons le long de la chaîne moléculaire. Cela permettant par conséquent de réaliser des polymères, dont la couleur et/ou la fluorescence varierait selon la nature du groupement auquel ils seraient liés comme énoncé précédemment.



seraient menés que par l'action d'un stimuli, sans nécessiter de catalyseur et pourraient se faire perpétuellement.

### 1.3 Objectifs

Le but premier de ces travaux de maîtrise est de démontrer la possibilité de réaliser plusieurs échanges dynamiques consécutifs, de manière perpétuelle. Pour cela, les échanges ont été effectués in situ sur une surface d'ITO et suivis expérimentalement par électrochimie. Comme la quantité de matière déposée est faible, cette technique s'avère particulièrement efficace car elle est simple à mettre en œuvre, elle permet de voir la réversibilité du système et éventuellement sa cinétique.

Différentes triphénylaminés (notés TPA dans la suite de ce mémoire) sont tout d'abord synthétisés et caractérisés de manière à constituer une vaste gamme de composés électrochimiquement actifs et d'identifier les molécules prometteuses permettant de suivre l'échange dynamique par électrochimie. Ces molécules, dont nous détaillerons les propriétés dans le chapitre adéquat, ont été fonctionnalisées avec différents groupements. Les impacts de ceux-ci sur leurs propriétés d'absorption et spectroélectrochimiques en sont les principaux intérêts et permettent d'établir une bibliothèque de données électrochromiques. Plusieurs molécules sont par la suite greffées électrochimiquement sur des surfaces d'ITO. Ces électrodes ainsi formées permettent de servir de point d'encrage pour de futurs échanges dynamiques multiples. Après fonctionnalisation avec un substituant, formant ainsi une liaison azométhine avec les molécules greffées, la réversibilité de cette liaison va permettre de d'échanger dynamiquement un substituant par un autre. L'immobilisation d'un des deux constituants doit permettre de passer outre les problèmes liés à la purification et à l'homogénéité des propriétés des composés formés, mais également de rendre l'échange possible de manière perpétuelle.

Afin de prouver la réversibilité de ce genre de système, des cycles d'échanges ont été menés par l'intermédiaire de trois substituants et chaque cycle a été étudié séparément. Deux facteurs expérimentaux seront mis en avant : l'hydrolyse et la cinétique chimique. Dans le premier cas, une hydrolyse du substituant est réalisée avant chaque fonctionnalisation avec le substituant suivant. Dans un second cas, les surfaces fonctionnalisées sont mises en présence d'une quantité très largement excessive d'un autre substituant afin de le soustraire à celui-ci. Ces deux méthodes mettent en avant la viabilité d'un tel concept.

## 1.4 Techniques expérimentales

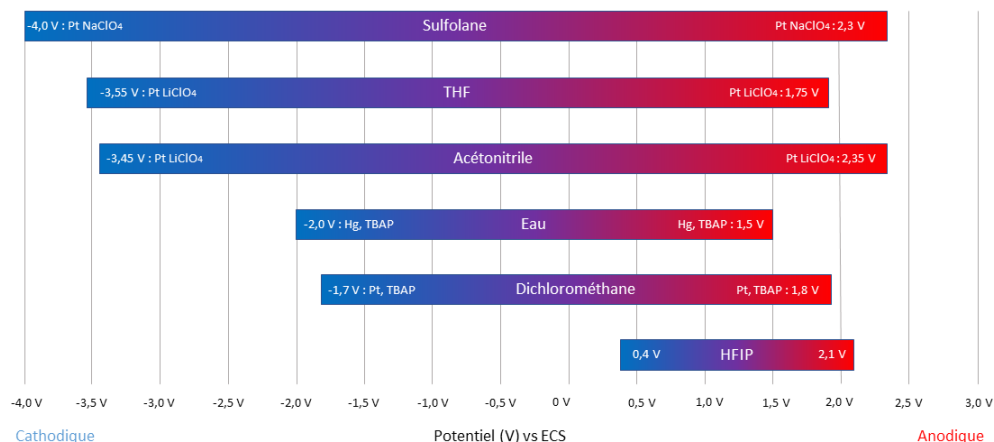
### 1.4.1 Electrochimie

L'électrochimie est un domaine bien connu et développé aussi bien en laboratoire que dans l'industrie. De nombreux groupes de recherche utilisent des techniques électrochimiques afin de concevoir les dispositifs électroniques de demain tels que les piles à combustibles<sup>80</sup> qui exploitent les réaction d'oxydo-réduction, les « organic light-emitting diodes » (OLEDs)<sup>81-83</sup> qui sont basées sur la formation et la recombinaison d'un électron et d'un trou pour former un exciton, les panneaux photovoltaïques organiques<sup>84</sup> qui convertissent un photon en un électron et assurent son transport à travers de la cellule ou encore les batteries dont les cycles de charge/décharge exploitent la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction. L'électrochimie est également à la base de tous les traitements anticorrosifs<sup>85</sup> et de décapage des aciers et alliages utilisés au quotidien dans l'industrie automobile, aéronautique, navale, parmi d'autres.

A l'échelle d'un laboratoire, un équipement permettant de réaliser des mesures électrochimiques est constitué d'un potentiostat et d'une série d'électrodes ayant chacune une fonction bien particulière. Le potentiostat est un appareil permettant de générer un potentiel entre deux électrodes de différentes manières (ex. continue, par paliers, cyclique) qui offre donc la possibilité de varier les conditions expérimentales. Généralement, un système de trois électrodes est employé, celui-ci comprend une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. Il est également possible de n'utiliser que deux électrodes. Dans ce cas, le système ne compte que l'électrode de travail et la contre électrode. Le principe consiste à mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode et à appliquer une différence de potentiel qui varie dans le temps entre les électrodes de travail et de référence. Celles-ci sont immergées dans une solution contenant l'espèce à étudier ainsi qu'un électrolyte qui a pour but d'augmenter la conductivité de cette dernière. La substance à étudier, ou espèce active, va pouvoir s'oxyder ou se réduire sous l'action du potentiel, ce processus redox va alors permettre une circulation du courant entre la solution et l'électrode de travail. Par définition, lorsque les électrons circulent de la solution vers l'électrode, le courant est dit positif et l'espèce est oxydée. Inversement, lors de la réduction d'une espèce, le courant est négatif et les électrons circulent de l'électrode vers la solution. Le choix du solvant est régi par deux facteurs ; sa capacité à dissoudre ou à solubiliser la molécule étudiée et sa fenêtre électrochimique. Ce dernier paramètre représente une fourchette de deux potentiels entre

lesquels le solvant est stable, c'est-à-dire qu'il ne se dégradera pas lors de la mesure pour un couple d'électrodes et un électrolyte donnés. La fenêtre électrochimique est propre à chaque solvant et fixe donc une limite à leur utilisation en oxydation et en réduction. Ainsi, il est parfois nécessaire d'essayer différents solvants afin de permettre la compatibilité des potentiels rédox d'une molécule. Dans certains cas extrêmes, où la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction est très large, il est obligatoire d'utiliser deux solvants car aucun ne possède une fenêtre électrochimique propice pour mesurer les deux potentiels. Un graphique<sup>86</sup> résumant les différentes plages d'utilisation de plusieurs solvants couramment utilisés est donné ci-après. Certains solvants, comme l'acétonitrile, possèdent une fenêtre très large, allant de -3,45 à 2,35 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS). À l'inverse, d'autres présentent une plage d'utilisation plus réduite comme c'est le cas avec l'hexafluoropropanol (HFIP), dont la fenêtre est limitée à 1,7 V compris entre 0,4 et 2,1 V versus ECS. L'électrode de référence est un élément important de toute mesure électrochimique. En effet, le potentiel de celle-ci, défini grâce à l'équation de Nernst, ne doit en aucun cas varier au cours de la mesure. Plusieurs électrodes de références existent telles que l'électrode en chlorure d'argent ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), au calomel insaturé (ECS) et au sulfate mercurieux (ESM) pour les plus utilisées. Puisque que ces électrodes ont leur propre potentiel, il est nécessaire de pouvoir harmoniser toutes les mesures électrochimiques réalisées. Pour cela une électrode normale à hydrogène (ENH) est considérée comme une électrode de référence afin de calibrer les électrodes énumérées précédemment. L'électrode ENH est assimilée à une électrode idéale telle que pourrait l'être l'électrode standard à l'hydrogène (ESH) s'il était possible de la mettre en œuvre. Les différences existantes entre l'ESH et l'ENH sont toutefois considérées comme étant négligeables.

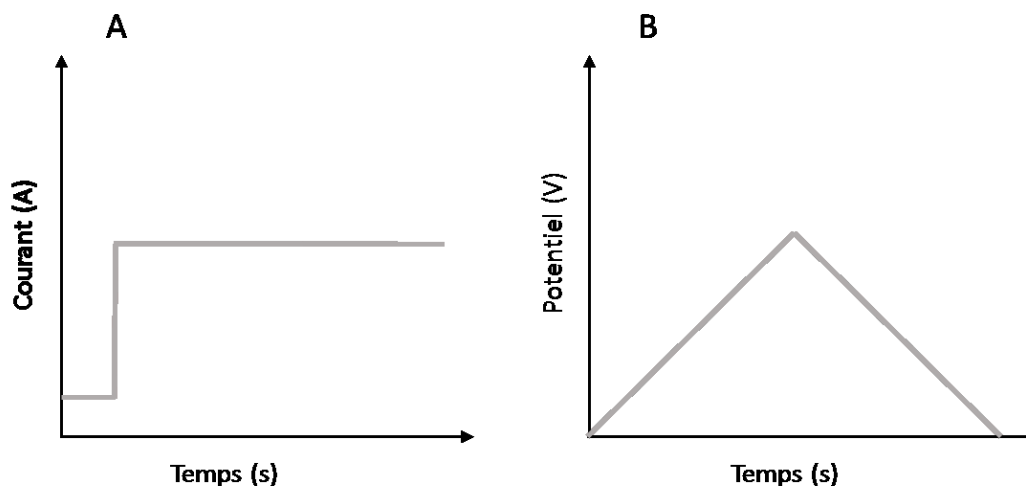




**Figure 1.14 :** Fenêtre électrochimique de différents solvants avec les électrodes et les électrolytes correspondants. Références prises de la littérature se basant sur les travaux de Luca Oana R et al.<sup>86</sup>

Lors d'une réaction électrochimique, on peut observer deux types de courant ; le courant faradique et non faradique. Le premier provient de l'oxydation ou de la réduction d'une espèce électroactive. Dans ce cas-ci, la loi de Faraday s'applique : la quantité de réaction chimique causée par le flux de courant est proportionnelle à la quantité de courant passée. Le second est lui appelé courant capacitif et trouve son origine dans la réorganisation des électrons à la surface de l'électrode, il n'y a pas de transfert de charge car thermodynamiquement ou cinétiquement non favorable.

Comme énoncé précédemment, il est possible d'appliquer un potentiel selon différents modes. Parmi ceux-ci, la voltampéométrie cyclique et la chronoampérométrie sont les plus courantes. La première, consiste à faire varier le potentiel linéairement jusqu'à une valeur fixée avant de l'inverser de manière à retourner au point d'origine dans la même plage de temps. La seconde est simplement le maintien d'un potentiel constant sur un temps donné.

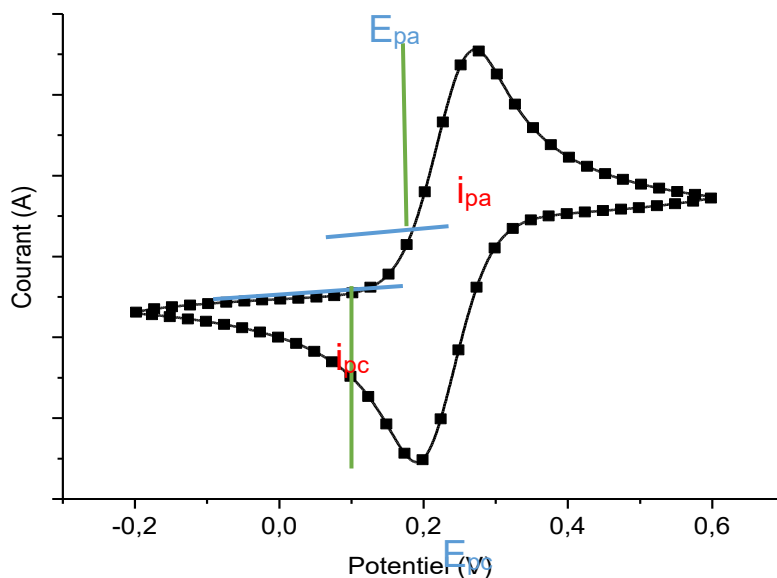


**Figure 1.15** : Profils des courants appliqués en chronoampérométrie (A) et mesurés en voltampérométrie cyclique (B).

Là où la chronoampérométrie va permettre à une réaction d'avoir lieu sur un temps donné et à un potentiel fixe, la voltampérométrie cyclique offrira l'opportunité d'étudier l'évolution de la réaction et ainsi d'apprécier de manière qualitative sa cinétique et sa réversibilité si le temps de réaction est plus rapide que la vitesse de balayage.

Le voltampérogramme cyclique se traduit graphiquement par deux pics de potentiels opposés l'un à l'autre comme cela est visible en Figure 1.16. Il est possible de définir deux courants caractéristiques ; le premier correspond au processus anodique qui est associé à l'oxydation d'une espèce et est notée  $i_{pa}$ , le second correspond quant à lui au processus cathodique  $i_{pc}$  qui est correspond à la réduction cette même espèce. Ces deux courants sont caractéristiques de la réaction d'oxydo-réduction ayant eu lieu. Par conséquent, si le rapport  $i_{pa}$  sur  $i_{pc}$  est égal à 1, cela signifie que la quantité de matière oxydée est égale à la quantité de matière réduite d'après la loi de Faraday. Ceci est donc un premier critère définissant la réversibilité du processus électrochimique concerné. Un second critère concerne cette fois-ci les potentiels des deux réactions, que l'on note  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  respectivement pour le processus anodique et cathodique. Ceux-ci correspondent au potentiel pour le maximum des courants respectifs. La différence entre les potentiels  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  doit être proche de la valeur  $\frac{59}{n}$  pour un processus électrochimique réversible où  $n$  est le nombre d'électrons impliqués

dans la réaction. Cette valeur provient de l'équation de Nernst pour des conditions expérimentales à température ambiante (398.15 K).



**Figure 1.16** : Voltampérogramme cyclique obtenu pour un processus redox réversible « idéal ».

La voltampérométrie cyclique, du fait du contrôle qu'elle permet sur les réactions électrochimiques en termes de potentiel appliqué et de vitesse de balayage est tout particulièrement appréciée lorsqu'il s'agit de greffer une molécule à une surface. En effet, cette méthode permet d'étudier des réactions électrochimiques sur une gamme de potentiels pouvant être vaste et à différentes vitesses de balayage allant de 1 à 500 mV/s dépendamment de la taille de l'électrode. Le processus de greffage est généralement un processus irréversible qui est aisément visible par voltampérométrie.

### 1.4.2 Microscopie à force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a été développée il y a 30 ans et est rapidement devenue un outil d'observation incontournable.<sup>87</sup> Si elle a d'abord été très sollicitée dans le domaine de la biochimie,<sup>88</sup> elle recouvre désormais un large panel de domaines. L'appareil est composé d'une pointe ultrafine, dont le rayon est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Celle-ci va balayer la

surface de l'échantillon à analyser avec une précision inférieure au nanomètre, permettant ainsi de recouvrir une image en trois dimensions de l'espèce étudiée.<sup>89</sup> La pointe est montée à l'extrémité d'un levier dont la courbure est régie par les forces d'attraction et de répulsion s'exerçant entre la pointe et la surface de l'échantillon. Cette courbure est mesurée par réflexion d'un laser au sommet du levier, donnant par conséquent les informations sur les variations de hauteur de l'échantillon. L'AFM peut fonctionner sous différents modes : le mode contact et le mode tapping.

En mode contact, la pointe parcourt physiquement la surface de l'échantillon avec une force constante. Cette particularité peut s'avérer problématique dans le cas d'échantillons mous ou fragiles où la pointe pourrait abimer voire dégrader la surface. De plus, des forces latérales peuvent apparaître et influencer sur le mouvement de la pointe, créant ainsi des distorsions sur l'image finale. Le mode tapping fut inventé bien plus tard et permis de résoudre les problèmes liés à la fragilité de certains échantillons.<sup>90</sup> Ici, le levier n'est plus positionné sur l'échantillon, mais à une distance fixe au-dessus de lui où il est mis en vibration à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Les forces d'attraction et de répulsion entre la surface et la pointe vont directement influencer sur la fréquence de vibration du levier, permettant ainsi de restituer une image de la topographie de la surface.<sup>91</sup> Le mode tapping est moins perturbé par la présence de forces latérales, rendant par conséquent l'analyse plus fine.<sup>92</sup>

La microscopie à force atomique permet par conséquent d'analyser des surfaces de nature très diverses et d'observer des détails très fins. En effet, la résolution d'un tel appareil est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres et il permet l'étude de surface d'environ 25  $\mu\text{m}^2$ .

### **1.4.3 Profilométrie**

La profilométrie est une technique similaire à celle proposée par l'AFM utilisé en mode contact. En effet, elle permet de balayer la surface d'un échantillon avec une résolution macroscopique, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres le long d'une direction donnée. Cette technique est analogue au mode contact de l'AFM, c'est-à-dire qu'une pointe en contact avec la surface à analyser la parcourt sur une distance donnée. La profilométrie permet de réaliser de simples mesures d'un point à un autre très rapidement et sa caméra intégrée donne un aperçu en temps réel de la surface. De ce fait, la technique est particulièrement rapide à mettre en œuvre et ne nécessite peu, voire aucune préparation de l'échantillon avant chaque mesure. L'appareil dispose également d'une fonction « mapping » qui permet de balayer une surface et de

la retranscrire en trois dimensions à la manière d'un AFM. Si la précision de la mesure est loin d'égaliser celle d'un microscope, sa rapidité et sa versatilité en font un appareil très prisé pour caractériser des surfaces. En effet, bien que la résolution d'un profilomètre soit limitée à plusieurs centaines de nanomètres, la taille des surfaces pouvant être analysées peut s'étendre jusqu'à une centaine de centimètres carrés. De ce fait, cette technique est très prisée pour caractériser des échantillons présentant des dimensions macroscopiques.

#### **1.4.4 Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)**

Cette technique a été utilisée pour caractériser les surfaces d'ITO après fonctionnalisation. Elle permet d'étudier la composition d'un matériau sur une surface ainsi que sur une profondeur allant jusqu'à 0,5 nm.

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est la technique la plus sensible et pratique pour étudier la nature des ions secondaires arrachés suite à l'application d'un flux d'électrons (primaires).<sup>93</sup> Ce dernier aboutit à la formation d'ions secondaires positifs et négatifs ainsi qu'à des fragments neutres. La SIMS peut être divisée en deux modes : un mode statique et un second, dit dynamique, différenciés en fonction de l'intensité et de la nature du flux d'ions utilisé. Le mode dynamique (D-SIMS) est considéré comme étant une technique d'analyse destructive, amenant à la formation de différentes cavités. Elle utilise des flux d'ions intenses et permet par conséquent d'étudier des profils sur quelques micromètres de profondeur.<sup>94</sup> A l'inverse, le mode statique (ToF-SIMS) fait intervenir un flux d'ions de faible puissance et évite ainsi le délaminage d'une quantité excessive de matière, permettant par conséquent de se focaliser uniquement sur l'extrême surface. Ce dernier mode est donc particulièrement adapté dans le cas d'étude de surfaces fonctionnalisées bien que les données recueillies restent toutefois qualitatives.<sup>95</sup>

Les ions secondaires sont accélérés dans l'analyseur de temps de vol et certains atomes, restés neutres, peuvent en plus être ionisés. L'analyseur produit des pulses de l'ordre du nanomètre permettant ainsi de mesurer le temps de vol des ions et donc de déterminer leur masse.

#### **1.4.5 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X**

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une méthode d'analyse de surface très répandue. Elle offre l'avantage de produire des mesures quantitatives contrairement au ToF-SIMS.<sup>96</sup> Ici, la surface est irradiée par des rayons X monochromatiques, ce qui va produire l'ionisation des atomes présents donnant ainsi naissance à des photoélectrons.<sup>97</sup> Ceux-ci acquièrent

une énergie cinétique due à leur délaminage de la surface qui est par la suite mesurée de manière à obtenir un spectre donnant l'intensité des électrons en fonction de leur énergie cinétique.<sup>98</sup>

Cette technique permet d'identifier et de quantifier les atomes présents sur une surface jusqu'à 10 nm de profondeur.

## Bibliographie

- (1) Aswal, D. K.; Koiry, S. P.; Gupta, S. K. *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents and Surface Science* **2012**.
- (2) Belanger, D.; Pinson, J. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3995.
- (3) Lécayon, G.; Bouizem, Y.; Le Gressus, C.; Reynaud, C.; Boiziau, C.; Juret, C. *Chemical Physics Letters* **1982**, *91*, 506.
- (4) Deniau, G.; Azoulay, L.; Bougerolles, L.; Palacin, S. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5421.
- (5) Gabriel, S.; Duwez, A.-S.; Jérôme, R.; Jérôme, C. *Langmuir* **2007**, *23*, 159.
- (6) Benedetto, A.; Viel, P.; Noël, S.; Izard, N.; Chenevier, P.; Palacin, S. *Surface Science* **2007**, *601*, 3687.
- (7) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Nunige, S. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 3830.
- (8) Gabriel, S.; Dubruel, P.; Schacht, E.; Jonas, A. M.; Gilbert, B.; Jérôme, R.; Jérôme, C. *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, *44*, 5505.
- (9) Ignatova, M.; Voccia, S.; Gilbert, B.; Markova, N.; Mercuri, P. S.; Galleni, M.; Sciannamea, V.; Lenoir, S.; Cossement, D.; Gouttebaron, R. *Langmuir* **2004**, *20*, 10718.
- (10) Fellah, S.; Amiar, A.; Ozanam, F.; Chazalviel, J. N.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Stchakovsky, M. *Journal of the Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 1310.
- (11) Jérôme, C.; Maertens, C.; Mertens, M.; Jérôme, R.; Quattrocchi, C.; Lazzaroni, R.; Brédas, J.-L. *Synthetic Metals* **1996**, *83*, 103.
- (12) Maeda, H. *Review of Polarography* **1999**, *45*, 101.
- (13) Ledesma-Garcia, J.; Arriaga, L.; Chapman, T. W.; Velazquez-Castillo, R.; Godinez, L. A. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, *157*, E1.
- (14) Bustos, E. B.; Jiménez, M. G. G.; Díaz-Sánchez, B. R.; Juaristi, E.; Chapman, T. W.; Godínez, L. A. *Talanta* **2007**, *72*, 1586.
- (15) Kinoshita, K. *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*; John Wiley Sons, New York, NY, 1988.
- (16) Fellah, S.; Ozanam, F.; Chazalviel, J.-N.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Stchakovsky, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 1665.
- (17) Vegunta, S. S. S.; Ngunjiri, J. N.; Flake, J. C. *Langmuir* **2009**, *25*, 12750.
- (18) Evans, W. V.; Lee, F. *Journal of the American Chemical Society* **1934**, *56*, 654.
- (19) Barbier, B.; Pinson, J.; Desarmot, G.; Sanchez, M. *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, *137*, 1757.
- (20) Stockhausen, V.; Trippé-Allard, G.; Van Quynh, N.; Ghilane, J.; Lacroix, J.-C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 19218.
- (21) Chrétien, J. M.; Ghanem, M. A.; Bartlett, P. N.; Kilburn, J. D. *Chemistry—A European Journal* **2008**, *14*, 2548.
- (22) Zhang, L.; Shi, Z.; Lang, Q.; Pan, J. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 641.
- (23) Raicopol, M.; Andronesco, C.; Atasiei, R.; Hanganu, A.; Manea, A. M.; Rau, I.; Kajzar, F.; Pilan, L. *Synthetic Metals* **2015**, *206*, 84.
- (24) Baranton, S.; Belanger, D. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*.
- (25) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437.
- (26) Guram, A. S.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 7901.
- (27) Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 5969.

- (28) Heck, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 5518.
- (29) Crabtree, R. H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 2437.
- (30) Guttieri, M. J.; Maier, W. F. *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, 49, 2875.
- (31) Breton, T.; Bélanger, D. *Langmuir* **2008**, 24, 8711.
- (32) Pilan, L.; Ungureanu, E.-M.; Bidan, G. *Technology, Instruction, Cognition and Learning* **2009**, 48, 41.
- (33) Instruments, B.-L.-S.; 11.16 ed. 2017.
- (34) Trippé-Allard, G.; Lacroix, J.-C. *Tetrahedron* **2013**, 69, 861.
- (35) Malet-Sanz, L.; Madrzak, J.; Ley, S. V.; Baxendale, I. R. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, 8, 5324.
- (36) Green, T.; Wuts, P. *New York* **1981**, 168.
- (37) Chandraá Trivedi, D.; Kumará Dhawan, S. *Journal of Materials Chemistry* **1992**, 2, 1091.
- (38) George, S.; Ott, A.; Klaus, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 13121.
- (39) Ulman, A. *Chemical Reviews* **1996**, 96, 1533.
- (40) Tate, R. S.; Fryer, D. S.; Pasqualini, S.; Montague, M. F.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, 9982.
- (41) Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *Langmuir* **2002**, 18, 2125.
- (42) Stafford, C. M.; Fadeev, A. Y.; Russell, T. P.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2001**, 17, 6547.
- (43) LeMieux, M. C.; Julthongpiput, D.; Bergman, K. N.; Cuong, P. D.; Ahn, H.-S.; Lin, Y.-H.; Tsukruk, V. V. *Langmuir* **2004**, 20, 10046.
- (44) Guo, L.-H.; Facci, J. S.; McLendon, G.; Mosher, R. *Langmuir* **1994**, 10, 4588.
- (45) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 7152.
- (46) Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2000**, 16, 7268.
- (47) Cecchet, F.; De Meersman, B.; Demoustier-Champagne, S.; Nysten, B.; Jonas, A. M. *Langmuir* **2006**, 22, 1173.
- (48) Singh, V.; Tiwari, A.; Singh, S. P.; Kumari, P.; Tiwari, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 110, 1477.
- (49) Xiong, W.; Liu, Y.; Jiang, L. J.; Zhou, Y. S.; Li, D. W.; Jiang, L.; Silvain, J. F.; Lu, Y. F. *Advanced Materials* **2016**, 28, 2002.
- (50) Dyer, A.; Reynolds, J.; Skotheim, T.; Reynolds, J. *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization, Third ed.*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA **2007**.
- (51) Yamaguchi, G.; Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules* **2005**, 38, 6316.
- (52) Nguyen, R.; Jouault, N.; Zanirati, S.; Rawiso, M.; Allouche, L.; Fuks, G.; Buhler, E.; Giuseppone, N. *Soft Matter* **2014**, 10, 3926.
- (53) Orgiu, E.; Samori, P. *Advanced Materials* **2014**, 26, 1827.
- (54) Balkenende, D. W.; Coulibaly, S.; Balog, S.; Simon, Y. C.; Fiore, G. L.; Weder, C. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 10493.
- (55) Herrmann, A.; Giuseppone, N.; Lehn, J. M. *Chemistry—A European Journal* **2009**, 15, 117.
- (56) Kuhl, N.; Bode, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Self-Healing Polymers Based on Reversible Covalent Bonds*; Springer, Cham, 2015; Vol. 223.



- (57) Kuhl, N.; Abend, M.; Bode, S.; Schubert, U. S.; Hager, M. D. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, 133.
- (58) Kloxin, C. J. *Healable Polymer Systems*, RSC Publishing, Cambridge, United Kingdom **2013**, 62.
- (59) Li, Z.; Lu, W.; Ngai, T.; Le, X.; Zheng, J.; Zhao, N.; Huang, Y.; Wen, X.; Zhang, J.; Chen, T. *Polymer Chemistry* **2016**, 7, 5343.
- (60) Rao, J.; Khan, A. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 2691.
- (61) Jia, X. Y.; Mei, J. F.; Lai, J. C.; Li, C. H.; You, X. Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2016**.
- (62) Herrmann, A. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 1899.
- (63) Giuseppone, N.; Lehn, J. M. *Chemistry—A European Journal* **2006**, 12, 1715.
- (64) Wang, C.; Shieh, S.; LeGoff, E.; Kanatzidis, M. G. *Macromolecules* **1996**, 29, 3147.
- (65) Bourgeaux, M.; Guarin, S. A. P.; Skene, W. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 972.
- (66) Guarin, S. A. P.; Bourgeaux, M.; Dufresne, S.; Skene, W. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72, 2631.
- (67) Ono, T.; Fujii, S.; Nobori, T.; Lehn, J.-M. *Chemical Communications* **2007**, 46.
- (68) Roy, N.; Bruchmann, B.; Lehn, J.-M. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 3786.
- (69) Stevens, M. P.; Jenkins, A. D. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, 17, 3675.
- (70) Reutenauer, P.; Buhler, E.; Boul, P. J.; Candau, S. J.; Lehn, J. M. *Chemistry—A European Journal* **2009**, 15, 1893.
- (71) Kolomiets, E.; Lehn, J.-M. *Chemical Communications* **2005**, 1519.
- (72) Ruff, Y.; Buhler, E.; Candau, S.-J.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Lehn, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 2573.
- (73) Navarathne, D.; Skene, W. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 6743.
- (74) Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2011**, 44, 2536.
- (75) Lafont, U.; Van Zeijl, H.; Van Der Zwaag, S. *ACS applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 6280.
- (76) Kötteritzsch, J.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Polymer* **2015**, 69, 321.
- (77) Tremblay, M.-H.; Skalski, T.; Gautier, Y.; Pianezzola, G.; Skene, W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 9081.
- (78) Wałęsa-Chorab, M.; Tremblay, M. H.; Skene, W. G. *Chemistry-A European Journal* **2016**, 22, 11382.
- (79) Mallet, C.; Bolduc, A.; Bishop, S.; Gautier, Y.; Skene, W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 24382.
- (80) Grimmer, C.; Zacharias, R.; Grandi, M.; Pichler, B.; Kaltenboeck, I.; Gebetsroither, F.; Wagner, J.; Cermenek, B.; Weinberger, S.; Schenk, A. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163, F278.
- (81) Xu, H.; Sun, P.; Wang, K.; Miao, Y.; Yang, T.; Wang, H.; Xu, B.; Wong, W.-Y. *Tetrahedron* **2016**.
- (82) Ma, D.; Zhang, C.; Qiu, Y.; Duan, L. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**.
- (83) Liu, D.; Yao, R.; Fu, M.; Li, D.; Zhang, S. *RSC Advances* **2016**, 6, 34198.
- (84) Ahmadi, M.; Dafeh, S. R. *Chinese Physics B* **2015**, 24, 117203.
- (85) Huyen, P. T.; Dang, T.; Tung, M. T.; Huyen, N. T.; Green, T.; Roy, S. *Hydrometallurgy* **2016**, 164, 295.

- (86) Luca, O. R.; Gustafson, J. L.; Maddox, S. M.; Fenwick, A. Q.; Smith, D. C. *Organic Chemistry Frontiers* **2015**, 2, 823.
- (87) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Physical Review Letters* **1986**, 56, 930.
- (88) Lindsay, S.; Nagahara, L.; Thundat, T.; Knipping, U.; Rill, R.; Drake, B.; Prater, C.; Weisenhorn, A.; Gould, S.; Hansma, P. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* **1989**, 7, 279.
- (89) Schön, P. *Methods* **2016**, 103, 25.
- (90) Zhong, Q.; Inniss, D.; Kjoller, K.; Elings, V. *Surface Science Letters* **1993**, 290, L688.
- (91) Ando, T.; Uchihashi, T.; Fukuma, T. *Progress in Surface Science* **2008**, 83, 337.
- (92) San Paulo, A.; Garcia, R. *Biophysical Journal* **2000**, 78, 1599.
- (93) Chelgani, S. C.; Hart, B. *Minerals Engineering* **2014**, 57, 1.
- (94) Benninghoven, A. *Surface Science* **1975**, 53, 596.
- (95) Benninghoven, A. *Surface Science* **1994**, 299, 246.
- (96) Powell, C.; Jablonski, A. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1999**, 28, 19.
- (97) Van der Heide, P. *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*; John Wiley & Sons, 2011.
- (98) Seah, M. *Journal of Surface Analysis* **2006**, 13, 136.
- (99) Merz, V.; Weith, W. *Chemische Berichte* **1873**.
- (100) Saliba, M.; Orlandi, S.; Matsui, T.; Aghazada, S.; Cavazzini, M.; Correa-Baena, J.-P.; Gao, P.; Scopelliti, R.; Mosconi, E.; Dahmen, K.-H. *Nature Energy* **2016**, 1, 15017.
- (101) Malagoli, M.; Brédas, J. *Chemical Physics Letters* **2000**, 327, 13.
- (102) Zhan, C.-G.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 4184.
- (103) Wang, J.; Liu, K.; Ma, L.; Zhan, X. *Chemical Reviews* **2016**.
- (104) Jiang, B.; Gu, Y.; Qin, J.; Ning, X.; Gong, S.; Xie, G.; Yang, C. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4, 3492.
- (105) Zhang, J.; Chen, Z.; Yang, L.; Hu, F.; Yu, G.-A.; Yin, J.; Liu, S.-H. *Dyes and Pigments* **2017**, 136, 168.
- (106) Jeong, J.; Kumar, R. S.; Naveen, M.; Son, Y.-A. *RSC Advances* **2016**, 6, 78984.
- (107) Zhang, Y.; Kong, L.; Liu, X.; Wang, C.; Zhao, J. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2016**, 37, 1234.
- (108) Li, Y.; Zhang, Y.; Niu, H.; Wang, C.; Qin, C.; Bai, X.; Wang, W. *New Journal of Chemistry* **2016**.
- (109) Zhou, P.; Wan, Z.; Liu, Y. *Electrochimica Acta* **2016**, 190, 9.
- (110) Hsiao, S.-H.; Hsueh, J.-C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, 758, 100.
- (111) Wang, P.-I.; Shie, W.-R.; Jiang, J.-C.; Li, L.-J.; Liaw, D.-J. *Polymer Chemistry* **2016**, 7, 1505.
- (112) Kao, S.-Y.; Lin, Y.-S.; Hu, C.-W.; Leung, M.-k.; Ho, K.-C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, 143, 174.
- (113) Grätzel, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4, 145.
- (114) Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 1806.

- (115) Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Hedlund, M.; Edvinsson, T.; Johansson, E. M.; Boschloo, G.; Rensmo, H.; Brinck, T.; Sun, L.; Hagfeldt, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 133.
- (116) Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chemical Communications* **2006**, 2245.
- (117) Lin, R. Y.-Y.; Lee, C.-P.; Chen, Y.-C.; Peng, J.-D.; Chu, T.-C.; Chou, H.-H.; Yang, H.-M.; Lin, J. T.; Ho, K.-C. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 12071.
- (118) Liu, W.-H.; Wu, I.-C.; Lai, C.-H.; Lai, C.-H.; Chou, P.-T.; Li, Y.-T.; Chen, C.-L.; Hsu, Y.-Y.; Chi, Y. *Chemical Communications* **2008**, 5152.
- (119) Cai, N.; Wang, Y.; Xu, M.; Fan, Y.; Li, R.; Zhang, M.; Wang, P. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 1846.
- (120) Li, G.; Jiang, K.-J.; Li, Y.-F.; Li, S.-L.; Yang, L.-M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11591.
- (121) Zhang, G.; Bai, Y.; Li, R.; Shi, D.; Wenger, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 92.
- (122) Xu, W.; Peng, B.; Chen, J.; Liang, M.; Cai, F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 874.
- (123) Cai, S.; Hu, X.; Zhang, Z.; Su, J.; Li, X.; Islam, A.; Han, L.; Tian, H. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 4763.
- (124) Lin, R. Y.-Y.; Lin, H.-W.; Yen, Y.-S.; Chang, C.-H.; Chou, H.-H.; Chen, P.-W.; Hsu, C.-Y.; Chen, Y.-C.; Lin, J. T.; Ho, K.-C. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2477.
- (125) Tian, H.; Gabrielsson, E.; Lohse, P. W.; Vlachopoulos, N.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 9752.
- (126) Ellis, H.; Eriksson, S. K.; Feldt, S. M.; Gabrielsson, E.; Lohse, P. W.; Lindblad, R.; Sun, L.; Rensmo, H. k.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 21029.
- (127) Lin, R. Y.-Y.; Wu, F.-L.; Chang, C.-H.; Chou, H.-H.; Chuang, T.-M.; Chu, T.-C.; Hsu, C.-Y.; Chen, P.-W.; Ho, K.-C.; Lo, Y.-H. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 3092.
- (128) Justin Thomas, K.; Hsu, Y.-C.; Lin, J. T.; Lee, K.-M.; Ho, K.-C.; Lai, C.-H.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 1830.
- (129) Hagberg, D. P.; Yum, J.-H.; Lee, H.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Humphry-Baker, R.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6259.
- (130) Yu, X.; Ci, Z.; Liu, T.; Feng, X.; Wang, C.; Ma, T.; Bao, M. *Dyes and Pigments* **2014**, *102*, 126.
- (131) Gattuso, G.; Grasso, G.; Marino, N.; Notti, A.; Pappalardo, A.; Pappalardo, S.; Parisi, M. F. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 5696.

## Chapitre 2. Dérivés de triphénylamines pour dispositifs électrochromiques

### 2.1 Introduction

Les travaux présentés dans cette section sont basés sur la fonctionnalisation de triphénylamines, TPA, par différents groupements, que ce soit des aldéhydes, des phényles, des vinyles ou encore des liaisons azométhines. Le but est de créer une bibliothèque de composés ayant différents potentiels d'oxydation et des processus redox réversibles. Les TPA sont idéales car leur potentiel d'oxydation ( $E_{pa}$ ) est sensible à la nature du groupement fonctionnel situé en position para. Une plage de différents  $E_{pa}$  est donc attendue en fonctionnalisant les TPA avec des groupements électro-donneurs et accepteurs. Deux séries de TPA sont ainsi différenciables ; la première série est composée de molécules contenant une seule TPA fonctionnalisée, tandis que la seconde comporte des molécules possédant deux liaisons azométhines.

La synthèse des TPA a été rapportée pour la première fois par Merz and Weith au début des années 1870.<sup>99</sup> Depuis plusieurs années, la recherche autour des TPA n'a cessé de prouver leur viabilité en électronique organique, surtout dans le domaine des OPV où un rendement supérieur à 20% a été atteint très récemment.<sup>100</sup> L'engouement autour de ces composés provient de leurs propriétés électroniques particulières, elles-mêmes héritées de la structure des TPA. En effet, une triphénylamine est constituée d'un atome central d'azote relié à trois atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . L'angle formé par cette liaison C-N-C est de  $120^\circ$ .<sup>101</sup> Cette conformation planaire sert de point d'ancrage à trois phényles orientés de manière à former une hélice. Ceci procurant aux TPA leur faible potentiel d'ionisation de 6.80 eV et de facto la raison principale de leur succès.<sup>102</sup> En effet, ce potentiel est plus petit que beaucoup de composés inorganiques et organiques et signifie que les TPA sont de très bons donneurs d'électrons en plus d'être de bons conducteurs de trous dû à leur faible potentiel d'ionisation. Leur structure non planaire empêche les phénomènes d'agréations de se produire et évite par conséquent de gêner le transport des charges en plus de donner lieu à des matériaux amorphes formant des films homogènes.<sup>103</sup>

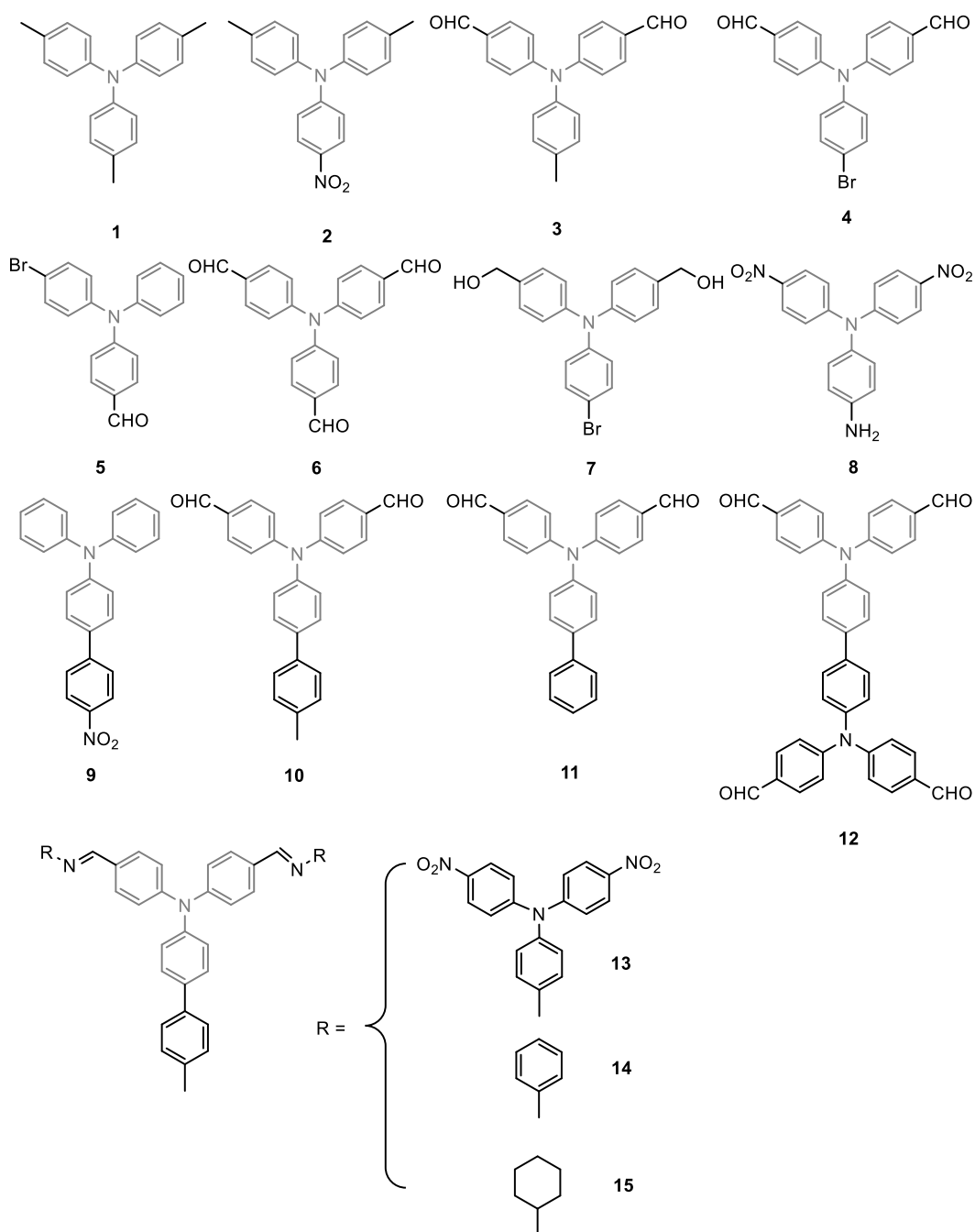
Le but de ce chapitre est double ; étudier l'influence du groupement fonctionnel sur les propriétés électrochimiques et spectroscopiques des molécules et de montrer le potentiel qu'offre

un échange dynamique en terme de fonctionnalisation lorsque les molécules mises en jeu ont des propriétés d'oxydation, de réversibilité et d'électrochromisme.

## 2.2 Résultats et discussion.

Ainsi, la première série de TPA compte douze molécules (**1 – 12**) et la seconde, trois dynamères (**13 – 15**) dont les structures sont données ci-après. Ces derniers sont obtenus par réaction d'un triphénylaminodialdéhyde (**10**) et une amine.

Ces molécules ont toutes d'abord été caractérisées par voltampérométrie cyclique afin de déterminer leur(s) potentiel(s) d'oxydation et de réduction, mais également leur réversibilité électrochimique. Les mesures ont été réalisées avec et sans ajout d'un équivalent de ferrocène, utilisé comme standard interne. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le Tableau 1 ci-après. Les valeurs relevées sont celles obtenues en utilisant le ferrocène comme standard, et sont donc corrigées. Les voltamogrammes sont donnés en Figures 6.29 à 6.43. On notera que l'aniline et la cyclohexylamine, substituants des dynamères **14** et **15** respectivement, ne figurent pas dans ce tableau car la première polymérise sous l'action d'un courant et la seconde n'est électrochimiquement pas active.



**Figure 2.1 :** Structures des différentes TPA synthétisées et étudiées électrochimiquement et spectroélectrochimiquement

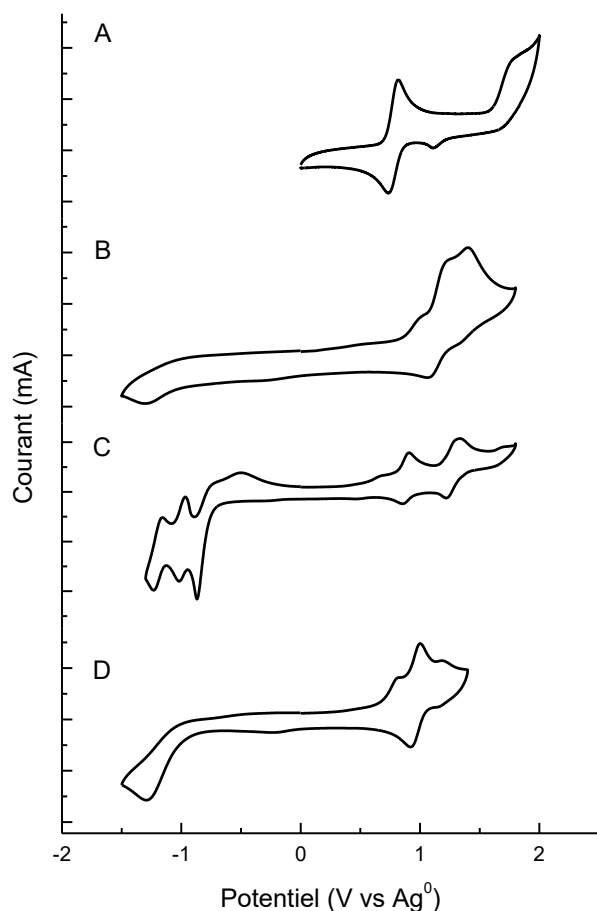
**Tableau 1** : Potentiels d'oxydation et de réduction des différents dérivés de TPA.

<b>TPA Dérivées</b>	<b>E<sub>ox</sub> (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	<b>E<sub>red</sub> (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>
<b>1</b>	0,82 / 1,65	
<b>2</b>	1,19	-1,16
<b>3</b>	1,29	-1,30
<b>4</b>	1,39	-1,25
<b>5</b>	1,29	-1,27
<b>6</b>	1,32 / 1,50 <sup>a</sup>	-1,25
<b>7</b>	1,03	-1,40
<b>8</b>	0,86 / 1,33 <sup>a</sup>	-0,92 / -1,09 / -1,29 <sup>a</sup>
<b>9</b>	1,06	-1,21
<b>10</b>	1,26	-1,35
<b>11</b>	1,28	-1,24
<b>12</b>	1,26 / 1,42 <sup>a</sup>	-1,34
<b>13</b>	0,83 / 1,14 / 1,29 / 1,46 / 1,62 <sup>a</sup>	-1,06 / -1,24 / -1,44 <sup>a</sup>
<b>14</b>	1,06 / 1,67 <sup>a</sup>	-1,44
<b>15</b>	1,07	-1,05

<sup>a</sup> Ces composés présentent plusieurs potentiels d'oxydation et de réduction.

Les triphénylaminés sont connues pour avoir un potentiel d'oxydation entre 1.0 et 1.1 V (vs Fc/Fc<sup>+</sup>).

On constate en premier lieu que certains TPA ne présentent qu'un seul potentiel d'oxydation et de réduction là où certaines en comptent plusieurs (**6**, **8**, **13** et **14**). Ces dernières peuvent être amenées successivement à différents états d'oxydation et de réduction, ce qui se traduit par l'apparition de plusieurs potentiels. Les voltampérogrammes de quatre TPA (**1**, **12**, **8** et **7**) sont donnés à titre d'exemple en Figure 2.2 ci-dessous. Ils sont représentatifs de différents cas qu'il est possible de rencontrer lors d'une mesure de voltampérométrie, tels que la non réversibilité (B), la non présence d'un potentiel de réduction (A) ou encore de multiples potentiels (C).



**Figure 2.2 :** Voltampérogrammes cycliques des TPA **1** (A), **12** (B), **8** (C) et **7** (D) enregistrés dans une solution d'acétonitrile et de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) à une vitesse de 100 mV/s.

Plusieurs parallèles peuvent être faits si on compare les différentes structures étudiées et les valeurs obtenues. Les deux premiers TPA **1** et **2** présentent une structure similaire à un groupement près, le premier TPA possède trois méthyles alors que le second a vu un de ceux-ci remplacé par un groupement nitro. Comme énoncé en introduction, le groupement nitro a un caractère électro-accepteur et va donc rendre la molécule plus difficilement oxydable. Ceci explique donc le potentiel d'oxydation plus positif du TPA **2**. Le groupement nitro va également permettre à la molécule d'être plus facilement réduite grâce à son caractère électro-donneur.



Les potentiels des molécules **3**, **4** et **5** sont très proches excepté pour le TPA **4** qui présente des valeurs supérieures en oxydation et inférieures en réduction. Les structures de ces trois composés sont très similaires mais la **4**, contrairement aux deux autres, possède un brome. L'électronégativité de ce dernier est la cause des déplacements observés. En effet, l'électronégativité traduit la capacité d'un atome à attirer les électrons vers lui. Ainsi, de par sa présence, le TPA a tendance à résister à l'oxydation, ce qui explique le potentiel  $E_{pa}$  plus élevé. A l'inverse, il est facilement réduit, ce qui se traduit par un potentiel de réduction plus faible.

La différence entre les deux TPA suivants porte une fois de plus sur la nature de leurs groupements fonctionnels. En effet, les TPA **4** et **7** possèdent respectivement deux fonctions aldéhydes ou hydroxyméthyles. Ces molécules possèdent toutes deux un atome de brome fortement électronégatif. On constate cependant que la première est plus difficilement oxydable et plus facilement réductible que la seconde. Cette variation du comportement est donc uniquement portée par les fonctions aldéhyde du TPA **4** qui lui procurent un caractère plus électro-donneur.

Une quatrième tendance peut également être dégagée de ces résultats : l'influence que la longueur de la chaîne conjuguée sur les potentiels d'oxydation et de réduction. Trois paires de TPA sont concernées dans ce cas-ci : **3** / **10**, **2** / **9** et **6** / **12**. On peut facilement constater que les TPA les moins conjuguées (**2**, **3** et **6**) ont des potentiels d'oxydation supérieurs à leurs homologues ramifiées (**9**, **10** et **12** respectivement). De même, leur potentiel de réduction est systématiquement moins positif.

Si l'on s'attarde maintenant sur le cas du composé **15**, il ne possède qu'une seule oxydation et réduction. Elles sont respectivement de 1,07 V et -1,05 V (vs Fc/Fc<sup>+</sup>). Si l'oxydation peut aisément être attribué à la triphénylamine compte tenu de sa valeur, la réduction peut l'être également. En effet, si on la compare aux potentiels de réduction des autres molécules, on constate que celles-ci possèdent à quelques exceptions près un processus redox assez éloignés de -1,0 V dépendamment de leur fonctionnalisation. Ainsi, cela confirme que la cyclohexylamine ne présente pas de potentiel d'oxydation ou de réduction dans la fenêtre de solvant considérée.

Le composé **14** présente une réduction à -1,44 V qui est une des valeurs les plus basse avec le dynamère **13** et le TPA **6**. Celle-ci s'explique par la présence de l'imine conjuguée dérivée de l'aniline qui va légèrement déplacer les signaux du fait de son caractère électro-donneur. En effet,

si l'aniline s'oxyde facilement, elle va au contraire être plus difficile à réduire, d'où le décalage vers les potentiels plus négatifs de sa réduction.

Mais le cas le plus intéressant est celui du composé **13** ; si on compare ses potentiels d'oxydation et de réduction avec ceux de ses constituants (à savoir les TPA **8** et **10**) on constate que ceux-ci sont la somme des potentiels de ces deux molécules. En effet, le composé **13** possède cinq potentiels d'oxydation, dont les valeurs sont très similaires à celles que présentent les TPA **8** et **10**. Les légères différences de valeurs observées peuvent s'expliquer par un caractère électro-donneur plus important dans le cas du composé que dans celui de ses constituants, puisque celui-ci compte trois triphénylaminés.

Les potentiels d'oxydation à mi-hauteur notés  $E_{1/2}$  ont par la suite été mesurés. Ceux-ci permettent de calculer la HOMO de chaque composé par le biais de la relation suivante :  $HOMO = - [4,8 \text{ eV} + (E_{1/2} - E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+))]$ ,<sup>104</sup> où  $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$  représente le potentiel d'oxydation à mi-hauteur du ferrocène, fixé à 0,46 V. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 2 ci-après. On remarque en premier lieu qu'il est possible de distinguer les TPA en deux catégories ; celles dont le  $E_{1/2}$  est inférieur à 1 V et celles où il y est supérieur. Naturellement cela amène à des HOMO élevées dans le premier cas et faible dans le second. Ceci met donc en avant le fait que les molécules ayant une HOMO élevée sont plus facilement oxydables. Dans le cas des composés étudiés, ces valeurs s'étendent de -5,0 à -5,7 eV.

Des mesures d'absorbance ont par la suite été menées de manière à obtenir la valeur de la bande interdite de chaque molécule. Celle-ci a été calculée en utilisant la relation suivante :  $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$  avec  $h$  la constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $C$  la célérité ( $3,00 \times 10^8$  m/s) et  $\lambda$  la longueur d'onde de la première absorption mesurée. En effet, le premier pic d'absorbance correspond à l'excitation d'une molécule et donc du passage d'un électron de son état neutre  $S_0$  et à son état excité  $S_1$ . Ce transfert est également caractéristique d'un transfert d'électrons entre les deux orbitales HOMO-LUMO, dont la largeur est dénommée bande interdite ( $E_g$ ). On constate que la majorité des molécules présentent une différence énergétique comprise entre 2,5 et 3,0 eV, déterminée électrochimiquement. Toutefois, les bandes interdites les plus élevées sont obtenus avec les TPA **1** et **7** où leurs valeurs sont respectivement de 3,6 et 3,5 eV. Ces dernières sont liées à une absorbance de faible longueur d'onde, c'est-à-dire inférieure à 400 nm.

**Tableau 2 :** Récapitulatif des valeurs observées expérimentalement ( $E_{1/2}$  et  $\lambda_{\text{onset}}$ ) et calculées (HOMO, bande interdite et LUMO).

TPA	$E_{1/2}$ (V)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	HOMO (eV)	$E_g$ (eV)	LUMO (eV)
1	0,69	350	-5,0	3,6	-1,4
2	1,12	484	-5,5	2,6	-2,9
3	1,22	426	-5,6	2,9	-2,7
4	1,33	404	-5,7	3,0	-2,7
5	1,20	409	-5,5	3,0	-2,5
6	1,23	412	-5,6	3,0	-2,6
7	0,99	358	-5,3	3,5	-1,8
8	0,81	502	-5,2	2,5	-2,7
9	0,99	483	-5,3	2,6	-2,7
10	1,19	416	-5,5	3,0	-2,5
11	1,23	422	-5,6	2,9	-2,7
12	1,16	430	-5,5	2,9	-2,6
13	0,81	480	-5,2	2,6	-2,6
14	0,99	442	-5,3	2,8	-2,5
15	0,99	398	-5,3	3,1	-2,2

La valeur du niveau de la LUMO, est calculée à partir de la différence  $E_g - \text{HOMO}$  et complète cette étude énergétique.

Des mesures de spectroélectrochimie ont été effectuées sur ces composés afin de déterminer et de quantifier si leurs différents états d'oxydation et de réduction impliquaient un changement de couleur afin de pouvoir vérifier leur emploi dans de futurs dispositifs électrochromiques. Les propriétés désirées sont à la fois un ration de contraste (Cr) entre les états oxydé et neutre court et un rendement couleur ( $\eta$ ) important. La première, est déterminée par le rapport du temps nécessaire pour que la couleur du dispositif change sur celui requis pour qu'il retourne à sa couleur d'origine :  $Cr = \left(\frac{\%T_{ox}}{\%T_0}\right)$ . Le rendement couleur est quant à lui défini comme étant un rapport entre Cr et la quantité de charges (Q) impliquées dans la réaction redox tel que :  $\eta = \left(\frac{\log(Cr)}{Q}\right)$ .

Pour ce faire, les composés sont amenés par chronoampérométrie à un de leurs états d'oxydation ou de réduction et une mesure de l'absorbance est réalisée en parallèle. Celle-ci est par la suite comparée à celle effectuée lorsque les molécules sont dans leur état neutre. Il en résulte par conséquent, un déplacement de l'absorbance caractéristique de ce changement de couleur. Les courbes d'absorption électronique de chaque composé sont visibles en annexes 16 à 30.

Ces mesures permettent de mettre en avant que parmi les molécules étudiées, certaines ne changent tout simplement pas de couleur comme le TPA **10** et que la majorité d'entre elles ne possèdent qu'un changement de couleur, visible lors de leur oxydation.

**Tableau 3** : Absorbances des composés en solution dans du dichlorométhane et en présence de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) mesurées dans leur état neutre ( $\lambda_{\text{abs}}$ ), oxydé ( $\lambda_{\text{ox}}$ ) et réduit.

TPA	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ox}}$ (nm)
<b>1</b>	295	668 (574 / 359)
<b>2</b>	414	720
<b>3</b>	382	712
<b>4</b>	376	733
<b>5</b>	358	722
<b>6</b>	375	712
<b>7</b>	309	691 (369) / 369 <sup>a</sup>
<b>8</b>	426	392 / 585 <sup>a</sup>
<b>9</b>	411 (291)	733
<b>10</b>	376	
<b>11</b>	379	394
<b>12</b>	376	710
<b>13</b>	415	400
<b>14</b>	385	489
<b>15</b>	347	434

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses indiquent la présence d'autres pics d'absorbance de moindre intensité.

Seules deux TPA présentent une absorbance différente de leur état neutre lorsqu'elles sont réduites (**7** et **8**). La plupart des TPA voient leur absorption déplacée vers le rouge lorsqu'elles sont oxydées, c'est-à-dire qu'elles présentent une absorption de l'ordre de 700 nm, on parle alors de déplacement bathochrome. Les TPA **7** et **8** semblent donc être les plus intéressants du fait du changement de couleur qu'elles proposent en oxydation et en réduction. La TPA **8** possède de plus, une fonction amine, ce qui en fait un composé prédisposé pour l'obtention de dynamères.

Les trois dynamères présentent quant à eux un léger déplacement de leur absorbance à l'état oxydé. **14** et **15** montrent ainsi une couleur orangée alors qu'ils étaient incolores à l'état neutre.

Afin de compléter cette étude sur les propriétés électrochromiques des TPA, il est pertinent de se référer à la littérature pour comparer les structures étudiées ainsi que les résultats obtenus. Le Tableau 4 ci-après liste une quinzaine de TPA ayant servi à la réalisation de dispositifs électrochromiques. Compte tenu de l'ampleur des études portées sur ces molécules, seuls les TPA publiées en 2016 et dont les propriétés électrochromiques ont été clairement définies sont énumérées. Les structures des molécules énumérées sont données en Figure 2.3 et Figure 2.4.

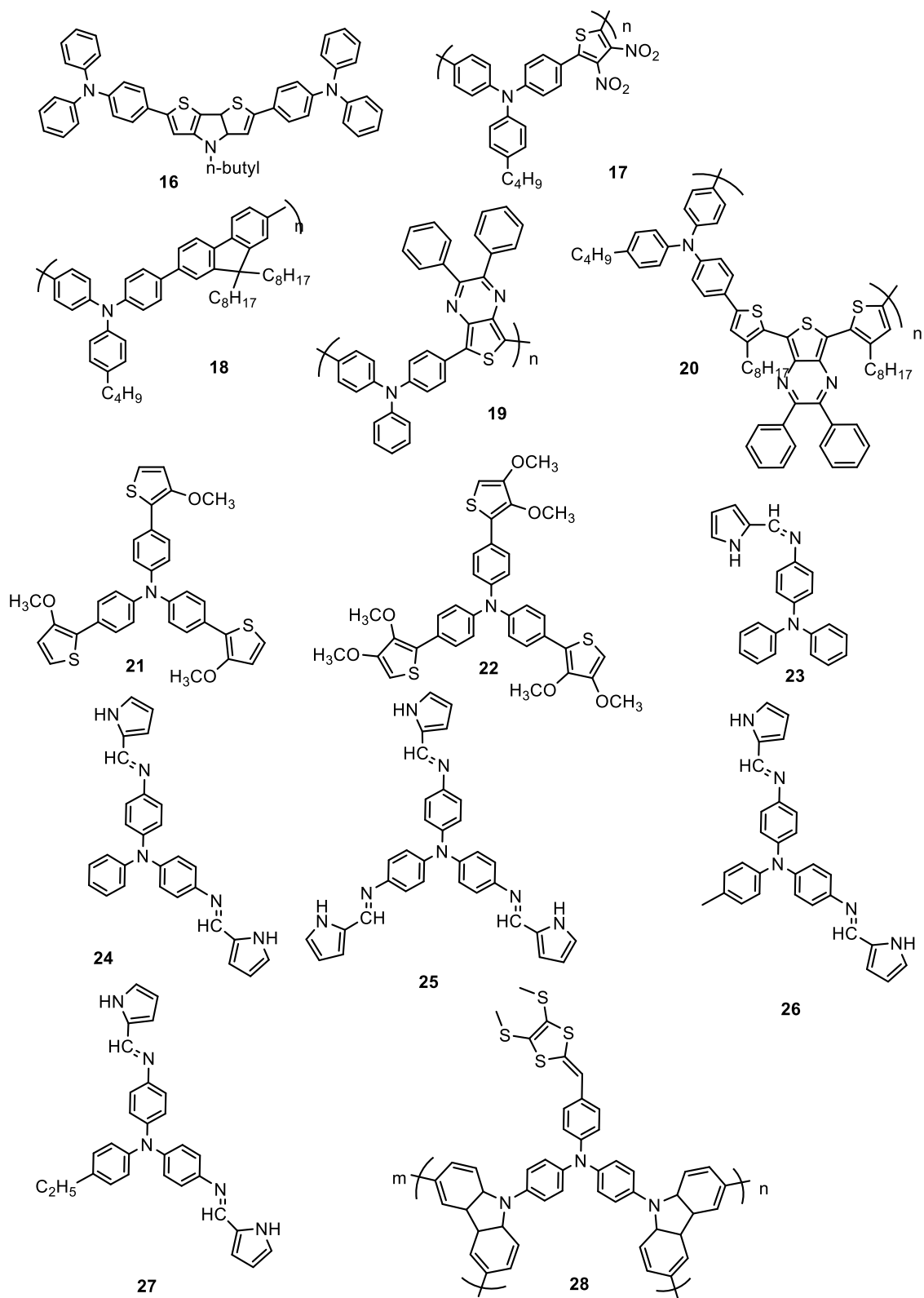
Si l'on compare les potentiels relevés dans ce tableau avec ceux des molécules synthétisées, on constate que peu de TPA présentent un potentiel de réduction. Les structures nous apprennent que des dérivés de thiophène ou de carbazoles sont très employées pour fonctionnaliser les TPA (**17** et **28** par exemple) et que nombreux d'entre eux sont des polymères (**18** et **19** notamment).

Le TPA **16** offre la particularité d'absorber dans le proche infra-rouge lorsqu'oxydé, passant ainsi d'une couleur légèrement verte à incolore. Les TPA **29** et **31** ont quant à eux la particularité de posséder deux changements de couleurs correspondant à leurs deux états d'oxydation. Ainsi, **29** peut passer successivement de l'incolore au vert et finalement, du vert au brun. De même, **31** est incolore à l'état neutre et devient jaune puis bleu lors de sa première et seconde oxydation respectivement.

**Tableau 4** : Propriétés optiques et électroniques de différents TPA parus en 2016.

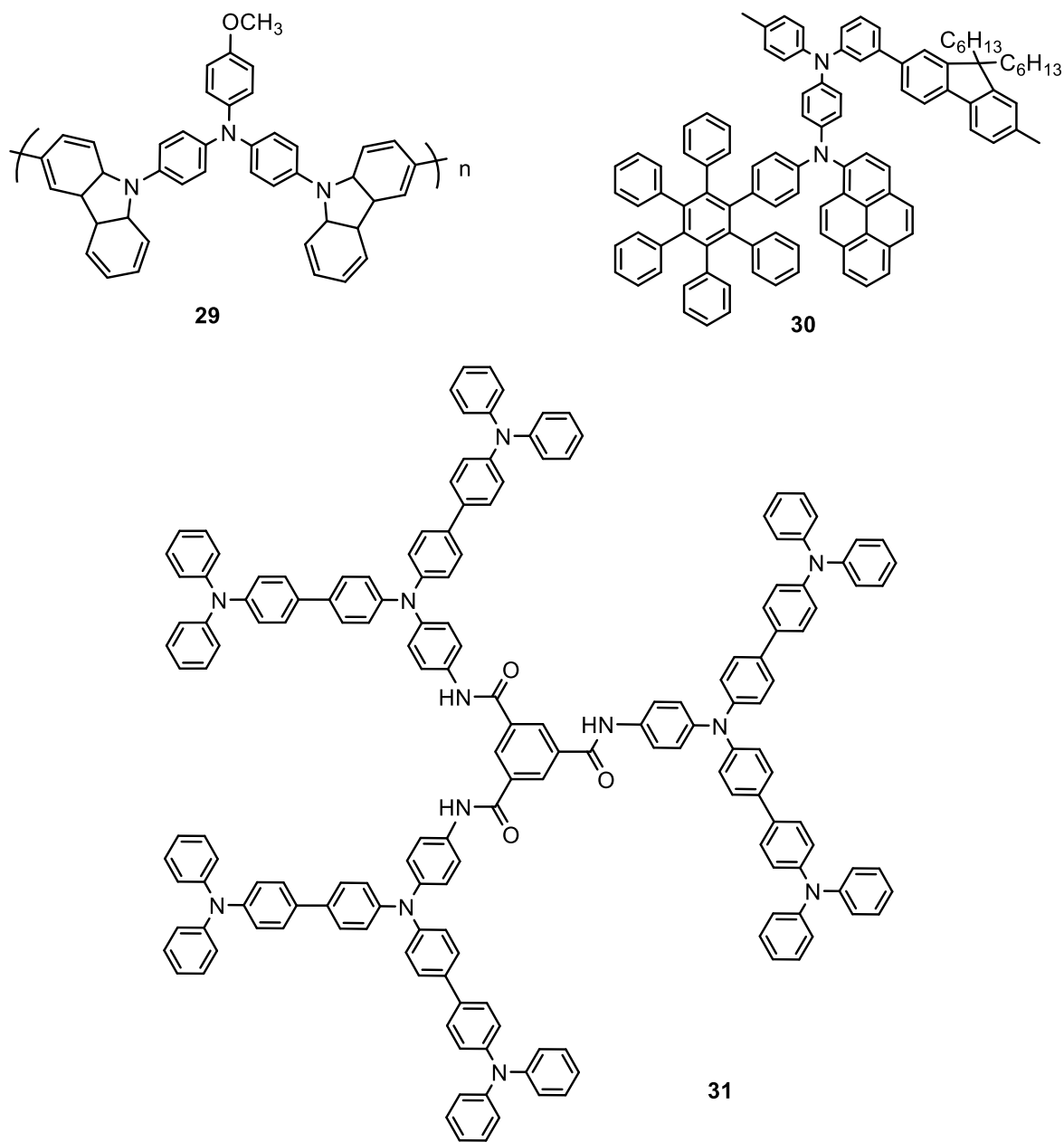
TPA	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{ox}}$	$E_{\text{ox}}$	$E_{\text{red}}$	Référence
16	400	800 / 1000	0.08 <sup>b</sup> / 0.47 <sup>b</sup>	/	105
17	532	818	0.83	/	106
18	318	750	0.67	/	106
19	482	652	0.36	/	106
20	544	858	0.46	/	106
21	445	637	0.56	/	107
22	430	660	0.53	/	107
23	300	490	0.59 <sup>a</sup> / 1.14 <sup>a</sup>	/	108
24	298	506	1.15 <sup>a</sup>	/	108
25	400	500	1.13 <sup>a</sup>	/	108
26	396	505	1.04 <sup>a</sup>	/	108
27	408	600	0.93 <sup>a</sup>	/	108
28	300	650	0.64 <sup>a</sup> / 1.57 <sup>a</sup>	-0.39 <sup>a</sup>	109
29	307	414 / 735	0.99 <sup>a</sup> / 1.82 <sup>a</sup>	/	110
30	378	510	0.82 <sup>a</sup> / 1.17 <sup>a</sup>	/	111
31	380	485 / 780	0.5 <sup>a</sup> / 0.8 <sup>a</sup>	/	112

<sup>a</sup>Versus Ag/AgCl. <sup>b</sup>Versus Fc/Fc<sup>+</sup>.



**Figure 2.3 :** Structures des TPA 16 à 28. Références 105 à 109.





**Figure 2.4 :** Structures des TPA **29** à **31**. Références 110 à 112.

Comme dit précédemment, les triphénylaminés ne sont pas uniquement utilisés pour réaliser des dispositifs électrochromiques ; nombreux d'entre eux trouvent une fonction dans le domaine du photovoltaïque organique (OPV) sous la forme de colorant. Le principe repose sur celui des cellules de Graetzel.<sup>113</sup> Ces TPA sont donc très colorées et électroactives de par leur usage, il est donc important de les considérer comme des espèces présentant un intérêt en électrochromisme.

Plusieurs dérivées de celles-ci sont données dans les tableaux 4 et 5 et leurs structures sont visibles en Figure 2.3Figure 2.7.

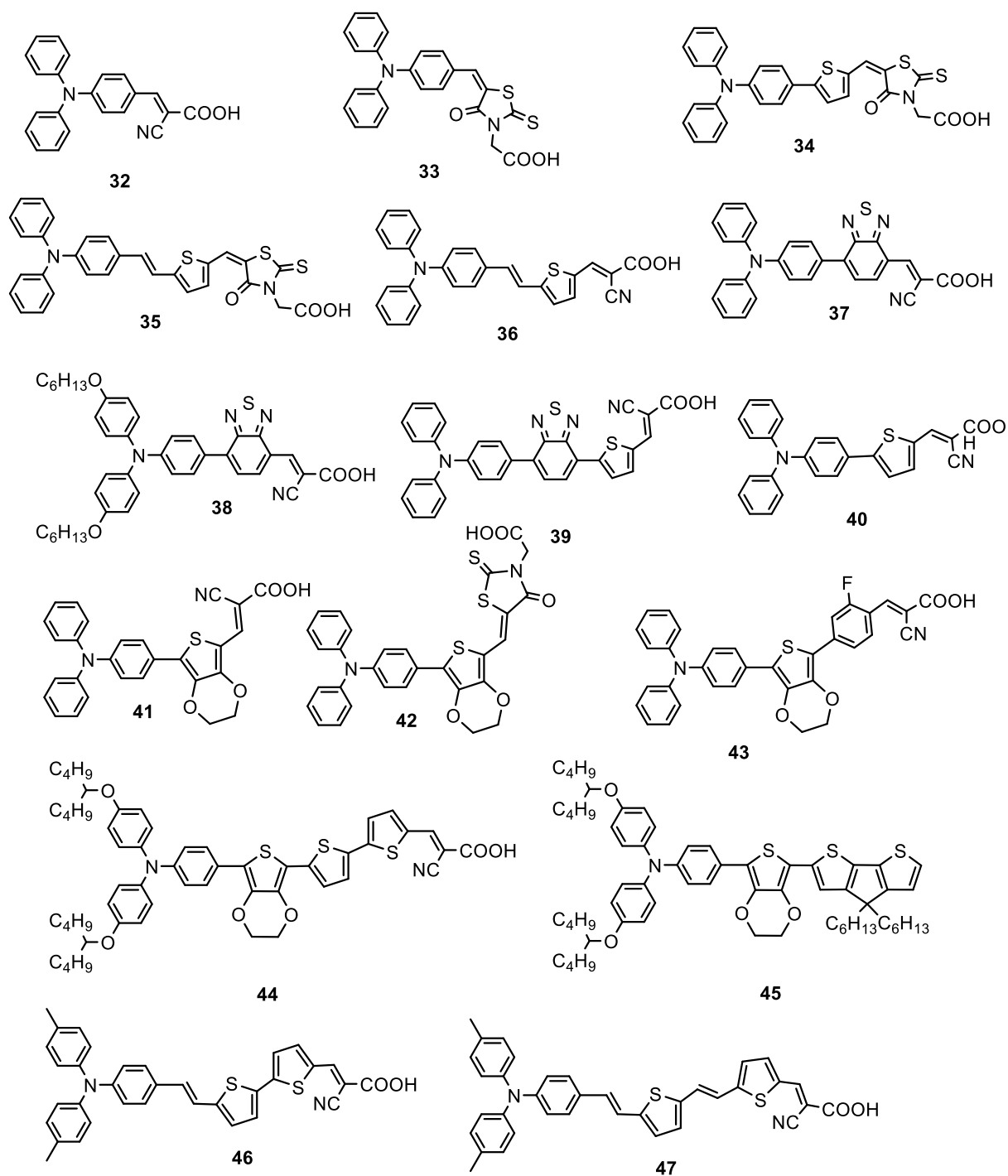
**Tableau 5** : Propriétés optiques et électroniques de différents TPA reportés dans la littérature.

TPA	$\lambda_{\text{abs}}$	$E_{\text{ox}}$	$E_{\text{red}}$	Référence
32	386	1.21 <sup>a</sup>	-1.60 <sup>a</sup>	114
33	459	1.27	-1.11	115
34	476	1.15	-1.04	115
35	501	0.98	-1.10	115
36	476	1.08	-0.92	116
37	324	0.81	/	117
38	347	0.60	/	117
39	362	0.53	/	117
40	549	1.06	-1.40	118
41	548	0.98	-1.55	118
42	625	0.93	-1.24	118
43	420	0.94	-1.59	119
44	522	0.94 <sup>b</sup>	-1.97 <sup>b</sup>	119
45	556	0.11 <sup>b</sup>	-1.85 <sup>b</sup>	119
46	457	1.05	-1.29	120
47	473	1.04	-1.23	120
48	443	1.09	-1.30	120
49	516	0.26 <sup>b</sup>	-1.50 <sup>b</sup>	121
50	524	0.25 <sup>b</sup>	-1.40 <sup>b</sup>	121
51	416	1.16	-1.52	122
52	464	1.28	-1.01	123
53	490	1.12	-1.19	124
54	471	0.99	-1.32	125

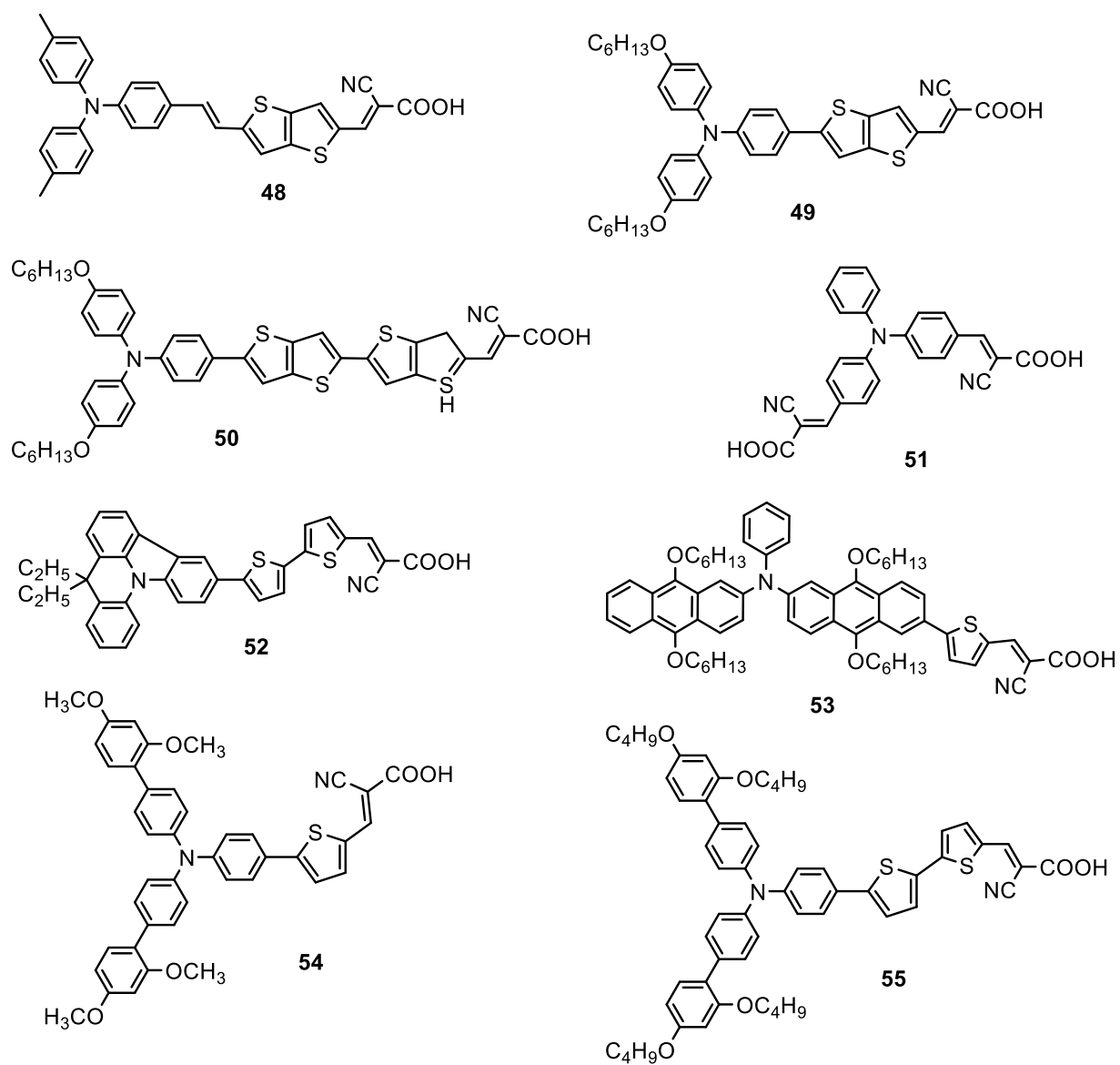
(Suite et fin du tableau 5)

<b>55</b>	<b>515</b>	<b>0.97</b>	<b>-1.17</b>	<b>126</b>
<b>56</b>	636	1.16 <sup>a</sup>	-1.18 <sup>a</sup>	127
<b>57</b>	465	0.46	-0.94	128
<b>58</b>	441	1.07	-1.35	129
<b>59</b>	426	1.04	-1.39	130

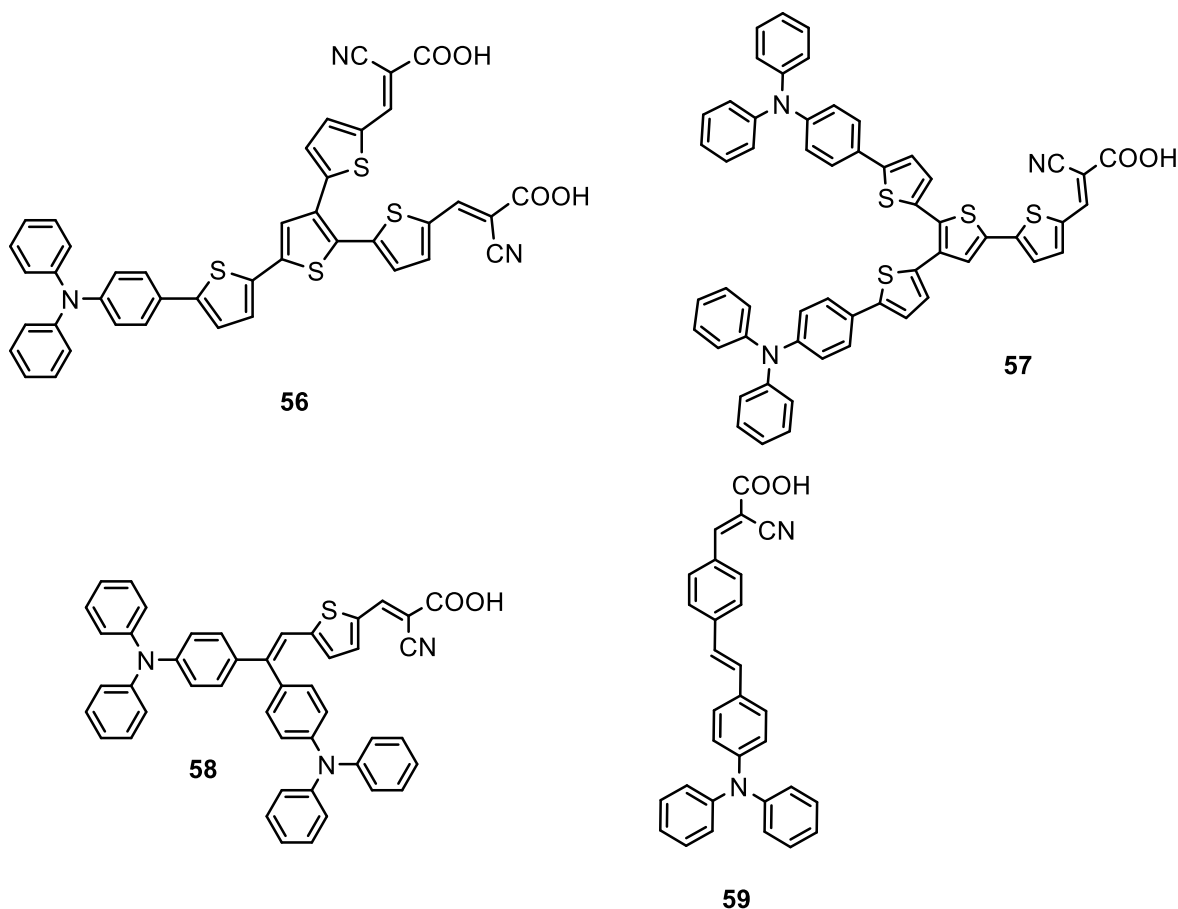
<sup>a</sup>Versus Ag/AgCl. <sup>b</sup>Versus Ferrocène/Ferrocenium.



**Figure 2.5 :** Structure des TPA **32** à **47** utilisées dans des OPV. Références 114 à 120.



**Figure 2.6** : Structure des TPA **48** à **55** utilisées dans des OPV. Références 120 à 126.



**Figure 2.7** : Structure des TPA **56** à **59** utilisées dans des OPV. Références 127 à 130.

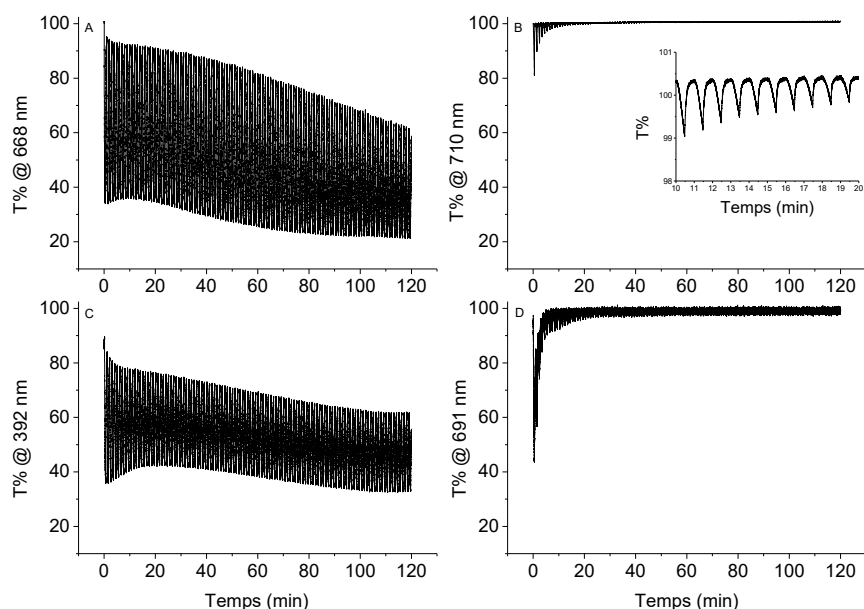
Contrairement aux molécules **16** à **31**, les TPA utilisées dans les OPV voient leur potentiel de réduction plus souvent mesuré. Ceci s'explique par le simple fait que ce potentiel traduit l'affinité électronique de la molécule, qui est un paramètre important à prendre en considération lors de l'assemblage d'une cellule photovoltaïque. À l'inverse, l'absorbance des molécules n'est pas étudiée lorsque ces dernières sont oxydées ou réduites car les dispositifs ne sont pas destinés à changer de couleur. Certains systèmes pourraient toutefois se révéler très intéressants de par leur absorption à de longueurs d'onde nettement plus hautes dans leur état neutre que les TPA **16** à **31**.

Afin de déterminer si les trois dynamères (**13**, **14** et **15**) peuvent présenter un intérêt dans le cadre d'une future utilisation dans un dispositif électrochromique, il est important d'étudier la réversibilité des réactions redox. En effet, un dispositif électrochromique doit présenter une très bonne réversibilité électrochimique et surtout une durée de vie acceptable. Pour cela, il est

nécessaire d'étudier sa capacité à retourner à son état neutre après une oxydation (ou une réduction) et de mesurer cette propriété sur plusieurs cycles.

Ceci nous a donc conduit à réaliser des essais de cycles pour déterminer l'absorption à une longueur d'onde donnée, lorsqu'une molécule est successivement oxydée et neutralisée. Pour cela, la chronoampérométrie permet pendant un laps de temps bien défini, de réaliser des cycles d'oxydation/neutralisation, en appliquant un potentiel légèrement plus grand que celui observé par voltampérométrie, afin de s'assurer que la réaction considérée est maximale. En parallèle, la transmittance de cet état excité est enregistrée en continu. On obtient de ce fait une variation de la transmittance tout au long d'un certain nombre de cycles donnés, traduisant la capacité de la molécule à retourner à son état neutre. Cette mesure met également en avant l'éventuelle dégradation des composés selon leur nombre de cycles, donnant ainsi des informations sur leur durée de vie.

Expérimentalement, les dimères ont été soumis à des variations de potentiel toutes les 30 secondes pendant 120 minutes, ce qui revient à effectuer 120 cycles d'oxydation/réduction. En Figure 2.8 ci-dessous sont donnés à titre de comparaison deux résultats d'essais de cycles, les courbes correspondantes aux molécules 1 à 15 sont données en annexes 44 à 57.



**Figure 2.8 :** Variation de transmittance avec le potentiel, appliqué sur les TPA **1** (A), **12** (B), **8** (C) et **7** (D), variant entre 0 V et 100 mV plus positif que potentiel d'oxydation avec des intervalles de 30 secondes. Mesures réalisées dans du dichlorométhane et en présence de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

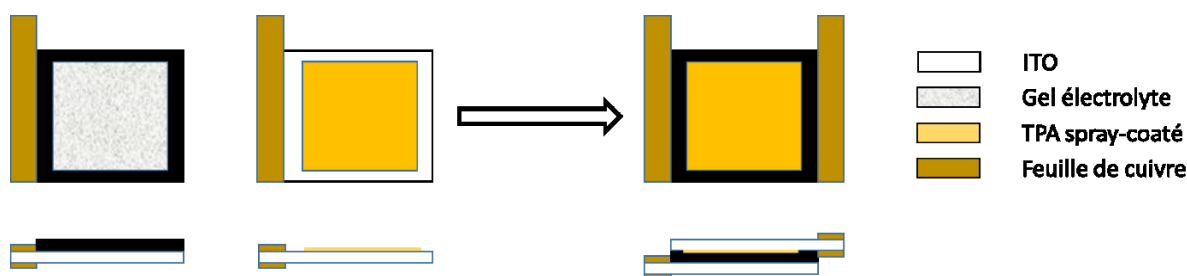
Plusieurs faits sont observables sur ces courbes très différentes. Tout d'abord, le TPA **1** (A) présente lors de son premier cycle, une amplitude de transmittance d'environ 65% (100 – 35%) alors que le **16** approche à peine des 18%. Ceci signifie, que la couleur de la molécule dans son état oxydé va être plus intense dans le premier cas que dans l'autre. Par conséquent, elle présente un meilleur contraste ainsi qu'un temps de réponse plus court. En d'autres termes cette couleur sera d'autant plus visible ou concentrée à l'œil nu que la transmittance diminue. Ce premier point ne concernait seulement que la « capacité » de la molécule considérée à changer de couleur. Le second point permettant de déterminer si une molécule est propice pour un bon dispositif électrochromique est son cycle de vie. Comme expliqué précédemment, ce cycle traduit la disposition de la molécule à changer de couleur à plusieurs reprises. En revenant à la Figure 2.8, nous pouvons voir que (B) va très rapidement ne plus changer de couleur. En effet, au bout de seulement 15 minutes de cycles, celle-ci ne présente plus que 5% de transmittance. A l'inverse, (A) conserve une transmittance d'environ 50% au bout de deux heures. Ce qui en fait une molécule nettement plus intéressante



pour réaliser un dispositif électrochromique. On remarque que le TPA **1 (A)** présente une transmittance plus faible au terme des cycles qu'à l'origine ; ceci est un artefact dû à la lampe du spectromètre UV-visible dont la température va augmenter sur la durée de la mesure. Ainsi, seule l'amplitude de la transmittance est un critère pertinent à relever.

Ainsi, si l'on s'intéresse au deux TPA (**7** et **8**) qui semblent prometteurs, on peut constater que les mesures de cycles vont mettre en évidence la faiblesse d'un de ces composés. En effet, la Figure 2.8 ci-dessus montre que le TPA **7** (Figure 2.8D) n'est pas recommandable pour être utilisé dans un dispositif électrochromique, pour les mêmes raisons que données précédemment (Figure 2.8B). A l'inverse, le TPA **8** (Figure 2.8C) présente une amplitude de 65% environ ainsi qu'une durée de vie plutôt correcte puisqu'au bout de deux heures, celle-ci reste toutefois de l'ordre de 40%. Cette molécule présente donc toutes les caractéristiques nécessaires en vue de réaliser un dispositif électrochromique.

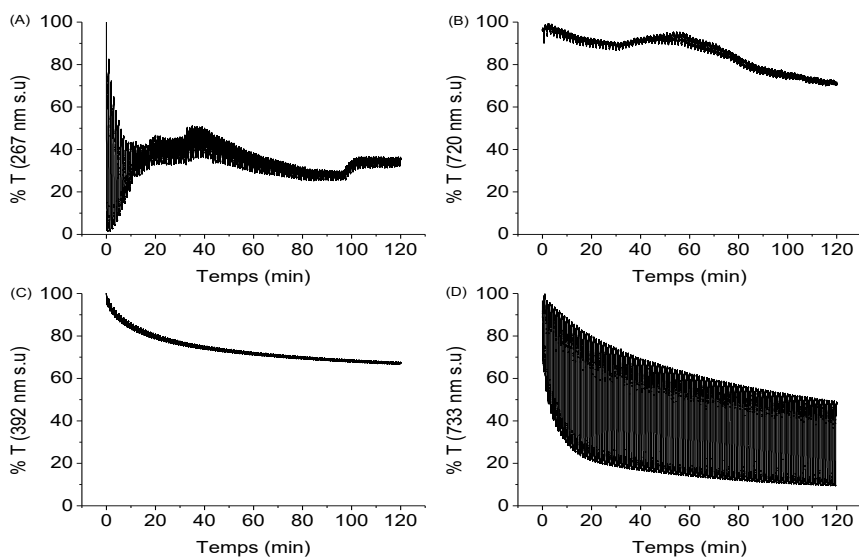
L'assemblage d'un dispositif se fait de la manière suivante : une surface d'ITO est recouverte avec un des composés à étudier par pulvérisation sous pression (spraycoating). Sur une seconde surface d'ITO, une fenêtre est délimitée à l'aide de ruban adhésif double-face. Un gel électrolytique pour contre-balancer les charges est déposé dans l'espace formé et les deux surfaces d'ITO sont pressées l'une contre l'autre afin de refermer le dispositif, qui est ensuite sellé avec de la colle époxy. Un schéma du montage est donné en Figure 2.9 ci-dessous.



**Figure 2.9** : Schéma de l'assemblage d'un dispositif électrochromique.

Le gel électrolytique est obtenu à partir de polyéthylène glycol diméthacrylate (35 kDa, 2g) en guise de matrice et de perchlorate de lithium comme électrolyte (8 mmol). Ce gel est photoréticulé sous UV après assemblage du dispositif. Tous les composés précédents ont fait l'objet d'une mesure de cycles lorsqu'assemblés dans un dispositif électrochromique. Les performances de tous

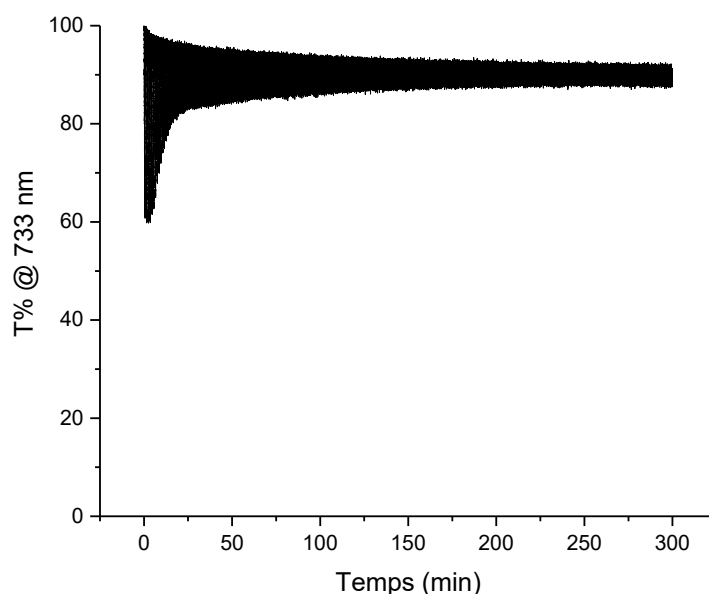
les dispositifs sont visibles en Figure 6.71Figure 6.84. La Figure 2.10 ci-dessous, donnée à titre d'exemple, montre les résultats obtenus à partir de quatre des composés.



**Figure 2.10** : Variation de transmittance avec le potentiel, appliqué sur les dispositifs **1** (A), **12** (B), **8** (C) et **9** (D), variant entre 0 V et 100 mV plus positif que potentiel d'oxydation avec des intervalles de 30 secondes. Mesures réalisées dans du dichlorométhane et en présence de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

Contrairement à ce que nous nous attendions, une molécule performante en solution ne l'est pas forcément lorsqu'elle est employée dans un dispositif. Ceci est notamment le cas avec les composés **1** et **8** (Figure 2.8A et C) et leur dispositifs respectifs (Figure 2.10A et C). Si en solutions ces deux molécules ont montré de très bons résultats (contraste et durée de vie), elles sont remarquablement inutilisables dans un dispositif électrochromique. Le dispositif fait avec **1** présente un grand contraste dans les premiers cycles mais celui-ci s'atténue très rapidement. De plus, sa décroissance non linéaire laisse présager une dégradation avancée du dispositif. Le dispositif réalisé à partir de **8**, quant à lui, ne fonctionne tout simplement pas. Il ne présente qu'une légère variation de sa transmittance qui diminue au fur et à mesure que les cycles s'enchaînent. Une fois encore, le dispositif ne supporte pas les variations de potentiels qui lui sont appliqués et donc se dégrade. Opposé à cela, le dispositif fait avec **9** est particulièrement intéressant. Ce dernier présente un contraste de plus de 50 % sur toute la durée de la mesure et possède une décroissance linéaire

laissant supposer que le dispositif peut endurer de plus longs cycles. Ainsi, ce même dispositif à subit une seconde mesure de cycles de 5 heures deux jours plus tard (Figure 2.11). Si le dispositif montre dès les premiers cycles un taux de contraste d'environ 40%, il est très clairement observé qu'il perd de sa performance seulement au bout d'une quarantaine de cycles, pour finir avec un contraste de seulement 20%. Il s'agit toutefois du meilleur dispositif réalisé à partir des triphénylamines étudiées.



**Figure 2.11** : Deuxième série de mesure de variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif **9** dans des conditions identiques aux mesures précédentes et amenée sur 300 cycles.

## 2.3 Conclusion

Cette revue met en avant la possibilité d'employer des triphénylamines dans des dispositifs électrochromiques. Bien que la majorité des molécules étudiées ne soient pas viables, le dispositif **9** montre toutefois que ce type de composé peut présenter un intérêt certain dans ce domaine. Des molécules plus complexes telles que celles énumérées dans ce chapitre (molécules **16** à **59**) donnent des résultats plus probants.

## 2.4 Synthèses

### **Benzenamine, *N,N*-bis(4-méthylphényl)-4-nitro- (2)**

4-Nitroaniline (310 mg ; 224 mmol), 4-iodotoluène (977 mg, 448 mmol), de la poudre de cuivre (856 mg ; 13,4 mmol) du carbonate de potassium (3,70 g ; 26,8 mmol) et de l'éther couronne 18-crown-6 (650 mg ; 2,46 mmol) sont ajoutés dans du dichlorobenzène (30 mL) sous atmosphère inerte et laissés sous agitation pendant 24h à 165 °C. La solution est évaporée sous vide puis purifiée sur silice (éluant : DCM 1 : hexane 4). Le composé se présente sous la forme de cristaux oranges. Rendement 75%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 8,01-7,79 (d,  $J$  = 8.0Hz, 2H, Ar), 7.26-7,18 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, Ar) 7,16-7,08 (d,  $J$  = 7,1 Hz, 2H, Ar), 6,86-6,83 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 2H, Ar), 2,36 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 151,9, 139,1, 138,1, 134,0, 130,4, 126,3, 122,3, 113,5, 20,3 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{H}^+$ : 319,1426 g/mol, obtenu : 319,1481 g/mol.

### **4,4'-Diformyl-4''-méthyltriphenylamine (3)**

4-Methyl-*N,N*-diphénylbenzenamine (785 mg ; 3,03 mmol) est dissoute dans du 1,2-dichloroéthane (12 mL) et refroidie à 0 °C sous atmosphère inerte. Du DMF (24 eq ; 5,72 mL) et ajouté au mélange suivis par de l'oxychlorure de phosphore (24 eq ; 6,89 mL). Le mélange est porté à reflux pendant 24h puis neutralisé avec une solution de bicarbonate de sodium (96 g/L) et extraite avec du dichlorométhane. La solution est évaporée sous vide puis purifiée sur silice (éluant : DCM). Le composé se présente sous la forme d'une poudre légèrement jaune. Rendement 66%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 9,92 (s, 2H, CHO), 7,85 – 7,83 (m,  $J$  = 7,6 Hz, 4H, Ar), 7,31 – 7,29 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,22 – 7,20 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 4H, Ar), 7,15-7,13 (d,  $J$  = 7,1 Hz, 2H), 2,38 (s,  $J$  = 2,4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 190,6, 152,4, 144,5, 136,7, 131,9, 131,4, 131,2, 127,7, 122,7, 20,5 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2)\text{H}^+$ : 116,1302 g/mol, obtenu : 116,1313 g/mol.

### **4,4'-Diformyl-4''-bromotriphénylamine (4)**

De la bromotriphénylamine (1g ; 3,03 mmol) est dissoute dans du 1,2-dichloroéthane (12 mL) et refroidie à 0°C sous atmosphère inerte. Du DMF (24 eq ; 5,72 mL) et ajouté au mélange suivis par de l'oxychlorure de phosphore (24 eq ; 6,89 mL). Le mélange est porté à reflux pendant 24h

puis neutralisé avec une solution de bicarbonate de sodium (96 g/L) et extraite avec du dichlorométhane. La solution est évaporée sous vide puis purifiée sur silice (éluant : DCM : 2 / hexane : 1). Le composé se présente sous la forme d'une poudre jaune. Rendement 82%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 9,96 (s, 2H, CHO), 7,90 – 7,88 (m,  $J$  = 7,6 Hz, 4H, Ar), 7,65 – 7,62 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,29 – 7,27 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 4H, Ar), 7,23-7,21 (d,  $J$  = 7,1 Hz, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 190,3, 153,2, 146,4, 133,2, 131,4, 130,4, 128,1, 126,9, 125,9, 120,1, 117,5 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2)\text{H}^+$  : 379,0259 g/mol, obtenu : 379,0266 g/mol.

**4-Formyltriphénylamine (5) et 4,4',4''-Triformyltriphénylamine (6)** sont des sous-produits formés lors de la synthèse du 4,4'-Diformyltriphénylamine dont le protocole est le suivant :

De la triphénylamine (5g ; 20,0 mmol) est dissoute dans du 1,2-dichloroéthane (60 mL) et refroidie à 0°C sous atmosphère inerte. Du DMF (24 eq ; 537,87 mL) et ajouté au mélange suivis par de l'oxychlorure de phosphore (24 eq ; 45,28 mL). Le mélange est porté à reflux pendant 24h puis neutralisé avec une solution de bicarbonate de sodium (96g/L) et extraite avec du dichlorométhane. La solution est évaporée sous vide puis purifiée sur silice (éluant : DCM 2 : hexane 1). Le produit **(5)** se présente sous la forme d'une poudre légèrement jaunâtre alors que **(6)** est une poudre fortement jaune. Rendement : **(5)** 10% et **(6)** 20%.

**(5)**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 9,86 (s, 1H, CHO), 7,78 – 7,76 (m,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, Ar), 7,56 – 7,4 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,45 – 7,51 (t,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, Ar), 7,27-7,21 (m,  $J$  = 7,1 Hz, 4H), 7,15 – 7,13 (2,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, Ar), 7,05 – 7,03 (m,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 190,3, 153,2, 146,1, 133,2, 131,4, 130,5, 128,8, 126,9, 125,9, 120,1, 117,5 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO})\text{H}^+$  : 273,1223 g/mol, obtenu : 273,1238 g/mol.

**(6)**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 9,99 (s, 3H, CHO), 7,94 – 7,92 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 6H, Ar), 7,35 – 7,33 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 2H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 190,9, 151,7, 133,3, 131,6, 130,6, 127,6, 125,0, 123,1 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO})\text{H}^+$  : 329,1147 g/mol, obtenu : 329,1155 g/mol.

#### **Bromotriphénylaminédiméthanol (7)**

Du borohydrure de sodium (5 eq ; 50 mg ; 1,30 mmol) et **(4)** (100 mg ; 0,26 mmol) sont dissout dans du THF (6 mL) et laissés sous agitation 30 minutes dans un bain d'eau à 0°C puis une nuit à

température ambiante. De l'eau distillée (10 mL) sont ensuite ajoutés au mélange qui est finalement extrait avec du dichlorométhane, séché avec du sulfate de magnésium et évaporé sous vide. Le produit peut être utilisé sans purification. Le composé se présente sous la forme d'une poudre blanche. Rendement quantitatif.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 7,49 – 7,32 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, Ar), 7,34 – 7,32 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 4H, Ar), 7,06 – 7,04 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 4H, Ar), 6,94 - 6,92 (d,  $J$  = 7,1 Hz, 2H), 4,61 (s,  $J$  = 4,0 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 148,0, 146,5, 138,4, 132,4, 128,3, 124,8, 124,6, 113,9, 63,8 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2)\text{H}^+$ : 183,0532 g/mol, obtenu : 183,0540 g/mol.

***N,N*-Bis(4-nitrophényl)-1,4-phénylènediamine (8)** a été synthétisé conformément à une procédure connue.<sup>131</sup>

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 8,19-8,17 (d,  $J$  = 9,3 Hz 4H, Ar) 7,28,-7,26 (d,  $J$  = 9,3 Hz 4H, Ar), 7,02-7,00 (d,  $J$  = 8,8 Hz 2H, Ar), 6,82-6,80 (d,  $J$  = 8,8 Hz 2H, Ar), 4,99 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 130,1, 129,5, 126,4, 123,2, 122,6, 122,5, 116,7 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)\text{H}^+$ : 351,1088 g/mol, obtenu : 351,1098 g/mol.

#### **4-(Diphénylamino)-4'-nitrobiphényle (9)**

De l'acide 4-(Diphénylamino)phénylboronique (119 mg, 0,35 mmol), du 4-Nitrobenzène (43 mg, 0,25 mmol), de l'acétate de palladium (0,5 mol %, 0,3 mg) et du carbonate de potassium (69 mg ; 0,5 mmol) sont dissout dans un mélange isopropanol/eau distillée (2 :1) et laissés sous agitation pendant 7 minutes à température ambiante. De la saumure 15 mL est ensuite ajoutée au mélange dont le produit est extrait quatre fois avec de l'acétate d'éthyle puis séché avec du sulfate de magnésium. La solution est évaporée sous vide puis purifiée sur silice (éluant : DCM). Le composé se présente sous la forme d'une poudre jaune-orangée. Rendement 65%

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 8,36 – 8,34 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, Ar), 8,00 – 7,98 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,79 – 7,77 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, Ar), 7,41 – 7,39 (t,  $J$  = 7,1 Hz, 4H), 7,21 – 7,16 (m,  $J$  = 7,2 Hz, 8H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 149,3, 147,7, 133,2, 129,9, 129,7, 128,6, 127,3, 125,6, 125,5, 124,4, 124,3, 122,9 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{H}^+$ : 366,1456 g/mol, obtenu : 366,1568 g/mol.

### **Benzaldéhyde, 4,4'-[(4'-méthyl[1,1'-biphényl]-4-yl)imino]bis- (10)**

De l'acide tolylphénylboronique (1,5 eq ; 63 mg ; 0,39 mmol), (4) (100 mg ; 0,26 mmol) et du Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (20 mg) sont dissout dans du THF (7 mL) sous atmosphère inerte. Une solution aqueuse de carbonate de potassium à 2 M (2,2 ml) est ensuite ajoutée. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures. Le produit est extrait avec de l'acétate d'éthyle puis purifié sur colonne de silice (éluant : EtOAc : 1 / hexane 1). Le produit se présente sous la forme d'une poudre jaune. Rendement : 73%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) : δ= 9,96 (s, 2H, CHO), 7,90 – 7,88 (d, *J*=7,6 Hz, 4H, Ar), 7,77 – 7,75 (d, *J*= 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,62 – 7,60 (d, *J*= 7,2 Hz, 2H, Ar), 7,31 – 7,29 (m, *J*= 7,1 Hz, 8H, Ar) ; 2,39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) : δ = 190,6, 125,3, 145,2, 139,0, 137,6, 137,4, 132,2, 131,4, 130,0, 128,6, 127,7, 127,0, 123,3, 20,6 ppm. MS (m/z) : calculé pour (C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>: 391,1637 g/mol, obtenu : 391,1649 g/mol.

### **4,4'-([1,1'-Biphenyl]-4-ylimino)bis[benzaldehyde] (11)**

De l'acide phénylboronique (1,5 eq ; 48 mg ; 0,39 mmol), (4) (100 mg ; 0,26 mmol) et du Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (20 mg) sont dissout dans du THF (7 mL) sous atmosphère inerte. Une solution aqueuse de carbonate de potassium à 2 M (2,2 ml) est ensuite ajoutée. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures. Le produit est extrait avec de l'acétate d'éthyle puis purifié sur colonne de silice (éluant : EtOAc : 1 / hexane 1). Le produit se présente sous la forme d'une poudre légèrement jaune. Rendement : 65%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) : δ= 9,96 (s, 2H, CHO), 7,91 – 7,89 (d, *J*= 7,6 Hz, 4H, Ar), 7,79 – 7,77 (d, *J*= 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,73 – 7,71 (d, *J*= 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,52 – 7,48 (t, *J*= 7,2 Hz, 2H, Ar), 7,41 – 7,38 (t, *J*= Hz, 1H, Ar), 7,35 – 7,29 (m, *J*= 7,3 Hz, 6H, Ar) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) : δ = 190,7, 152,3, 146,5, 140,2, 139,0, 132,2, 131,5, 129,4, 128,9, 127,9, 127,7, 127,1, 123,4 ppm. MS (m/z) : calculé pour (C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>: 377,1471 g/mol, obtenu : 377,1479 g/mol.

### **Benzaldehyde, 4,4',4'',4'''-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyldinitrilo)tetrakis- (12)**

Du Bis(pinacolato)diborone (0,5 eq ; 66 mg ; 0,26 mmol), (4) (200 mg ; 0,52 mmol) et du Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (20 mg) sont dissout dans du THF (20 mL) sous atmosphère inerte. Une solution aqueuse de carbonate de potassium à 2 M (10 ml) est ensuite ajoutée. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 h. Le produit est extrait avec de l'acétate d'éthyle puis purifié sur colonne de

silice (éluant : EtOAc : 1 / hexane 1). Le produit se présente sous la forme d'une poudre légèrement jaune. Rendement : 50%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 9,96 (s, 4H, CHO), 7,91 – 7,89 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 8H, Ar), 7,84 – 7,82 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 4H, Ar), 7,37 – 7,34 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 4H, Ar), 7,32 – 7,30 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 8H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 190,7, 152,3, 132,3, 131,5, 128,7, 127,6, 123,4 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4)\text{H}^+$  : 600,2056 g/mol, obtenu : 600,2042 g/mol.

***N,N*-bis(4-((*E*)-((4-(bis(4-nitrophényl)amino)phényl)imino)méthyl)phényl)-4'-méthyl-[1,1'-biphényl]-4-amine (13)**

Le composé **10** (0.025 mmol ; 100 mg) et **8** (2.2 eq ; 0.056 mmol ; 197 mg) sont dissout dans un mélange éthanol/THF (1 : 1 ; 14 ml) et chauffés à reflux jusqu'à dissolution complète des composés. Une solution de TFA diluée dans de l'éthanol est préparée en parallèle (100  $\mu\text{L}$  dans 10 mL). Un mL de celle-ci est prélevé est ajouté au mélange réactionnel. Le produit désiré précipite alors. Un ajout d'hexane peut accélérer la précipitation. Après une heure, la solution est filtrée et le filtrat est rincé avec de l'hexane trois fois. Aucune étape de purification n'est nécessaire. Le produit se présente sous la forme d'une poudre de couleur rouge très prononcé. Rendement : 72%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 8,56 (s, 2H, NH), 7,96 – 7,93 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 8H, Ar), 7,73 – 7,71 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 4H, Ar), 7,61 – 7,59 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, Ar), 7,43 – 7,39 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, Ar), 7,31 – 7,23 (m,  $J$  = 7,6 Hz, 24H, Ar), 3,63 (d,  $J$  = 4,1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 159,6, 148,8, 141,6, 139,8, 139,7, 136,2, 128,5, 127,8, 128,8, 122,6, 117,7, 113,6, 21,6 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{63}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{O}_8)\text{H}^+$  : 1055,3472 g/mol, obtenu : 1055,3478 g/mol.

**4'-Méthyl-*N,N*-bis(4-((*E*)-(phénylimino)méthyl)phényl)-[1,1'-biphényl]-4-amine (14)**

Du *p*-TsOH (en quantité catalytique) et **(10)** (100mg ; 0.025mmol) sont ajoutés à de l'éthanol (10 mL) et chauffés à reflux jusqu'à leur complète dissolution. De l'aniline (3 eq ; 71 $\mu\text{L}$  ; 0.75 mmol) est par suite ajoutée au mélange qui est laissé réagir pendant toute une nuit. Après refroidissement du mélange, 50 mL d'eau distillé sont ajoutés, conduisant à la précipitation du produit. Celui-ci est filtré puis rincé plusieurs fois avec de l'hexane. Aucune étape de purification supplémentaire n'est nécessaire. Le produit se présente sous la forme d'une poudre blanche. Rendement 87 %.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 8,55 (s, 2H, NH), 7,95 – 7,93 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 4H, Ar), 7,72 – 7,70 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 2H, Ar), 7,61 – 7,59 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, Ar), 7,40 – 7,39 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 4H, Ar), 7,30 – 7,22 (m,  $J$  = 7,6 Hz, 14H, Ar), 2,38 (d,  $J$  = 4,1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 161,1, 153,4, 142,8, 135,2, 130,5, 130,2, 129,8, 126,7, 121,9 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_3)\text{H}^+$ : 541,2582 g/mol, obtenu : 541,2549 g/mol.

### ***N,N*-bis(4-((*E*)-(cyclohexylimino)methyl)phenyl)-4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine (15)**

La procédure est identique à celle aboutissant à la formation du composé (14), en utilisant de la cyclohexylamine en lieu et place de l'aniline. Le composé se présente sous la forme d'une poudre jaune. Rendement : 80%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 8,31 (s, 2H, NH), 7,72 – 7,63 (t,  $J$  = 7,7 Hz, 6H, Ar), 7,58 – 7,55 (d,  $J$  = 7,4 Hz, 2H, Ar), 7,28 – 7,26 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, Ar), 7,21 – 7,19 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, Ar), 7,14 – 7,12 (d,  $J$  = 7,4 Hz, 4H, Ar), 3,21 (m,  $J$  = 4,1 Hz, 2H,  $\text{CH}_3$ ), 2,37 (s, 2H, ), 1,83 (s, 4H), 1,68 (t,  $J$  = 4,1 Hz, 6H), 1,58 – 1,52 (m,  $J$  = 3,9 Hz, 4H), 1,44 – 1,26 (m,  $J$  = 3,9 Hz, 7H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) :  $\delta$  = 159,6, 152,9, 150,2, 130,5, 129,9, 129,5, 128,3, 126,8, 126,6, 125,9, 123,7, 121,2 ppm. MS (m/z) : calculé pour  $(\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{N}_3)\text{H}^+$ : 553,3512 g/mol, obtenu : 553,3503 g/mol.

## **2.5 Réalisation des dispositifs**

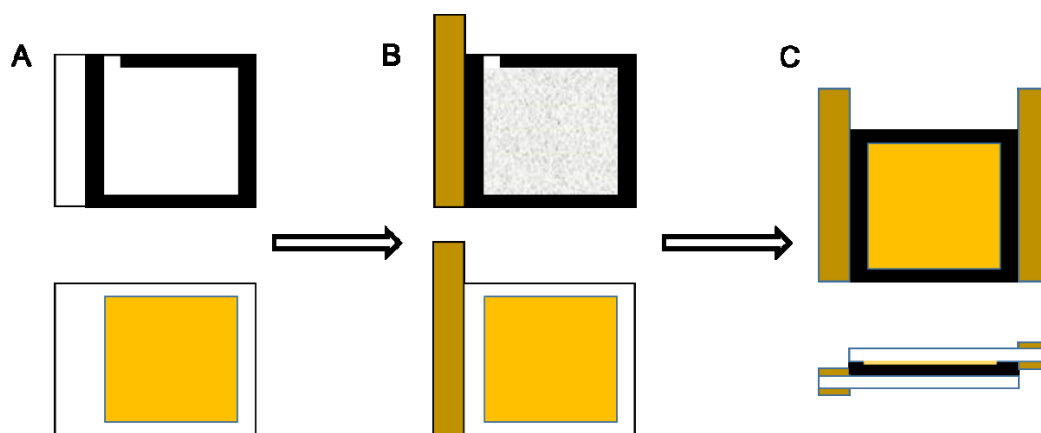
### **2.5.1 Préparation du gel électrolytique**

Le gel électrolytique utilisé dans les dispositifs électrochromiques est réalisé de la manière suivante : du polyéthylène glycol diméthacrylate (2 g) est dissous dans du propylène carbonate (2,85 g ; 2,37 mL) sous agitation. Du perchlorate de lithium est ajouté au mélange (0,857 g) ainsi qu'un photocatalyseur : le 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (10 mg). Le gel est laissé sous agitation à l'abris de la lumière jusqu'à dissolution complète de ses constituants (environ une nuit). Le gel peut être utilisé jusqu'à 2 semaines après sa synthèse et sa conservation doit se faire à l'abris de la lumière.

### 2.5.2 Assemblage des dispositifs

Les dispositifs électrochromiques sont constitués de deux plaques d'ITO reliées entre-elles par une bande adhésive double faces et scellée à la colle époxy (voir Figure 2.9). Les plaques d'ITO sont lavé grâce à des bains aux ultrasons successifs : 10 minutes dans de l'acétone, 10 minutes dans de l'eau distillé et enfin 10 minutes dans du méthanol. Elles sont ensuite séchées et stockées à l'abris de la poussière et de tout autre contaminant jusqu'à utilisation.

Des bandes adhésives double faces sont découpées puis disposées sur une première plaque d'ITO de manière à former une fenêtre dans laquelle viendra reposer le gel électrolytique. Les bandes sont placées sur la surface d'ITO et non pas la surface en verre. Il faut veiller à laisser un espace vide dans cette fenêtre pour que le surplus de gel puisse en sortir proprement (**Figure 2.12A**). Sur une seconde plaque, le composé à étudier est déposé, là encore sur la face présentant l'ITO. Sur les deux plaques, sont ensuite ajoutées des bandes adhésives en cuivre, servant à former les électrodes du dispositif (**Figure 2.12B**). Le gel électrolytique est ajouté à la seringue dans la fenêtre. Il faut veiller à bien le répartir dans les angles du dispositif. Le niveau du gel dans la fenêtre doit correspondre à l'épaisseur de celle-ci et doit être uniforme. Les films protecteurs de la double face de la fenêtre sont retirés et le dispositif est fermé avec la seconde plaque d'ITO (**Figure 2.12**).



**Figure 2.12** : Schéma de l'assemblage d'un dispositif électrochromique. Dépôt du composé à analyser sur une des plaques d'ITO et ajout de bande adhésive double face sur la second plaque (A), ajout de bandes adhésives en cuivre sur deux côtés des plaques et du gel électrolytique sur la plaque vierge (B) et assemblage des deux plaques pour fermer le dispositif (C).

Ne pas presser le dispositif trop fort, au risque de faire sortir un excédent de gel et de faire entrer des bulles d'air. Il est possible de rajouter du gel après la fermeture du dispositif en passant dans l'espace laissé dans celle-ci avec une fine seringue. Le dispositif est finalement placé sous UV (360 nm) pendant 30 minutes pour réticuler le gel puis scellé avec de la colle époxy sur toute sa tranche pour l'imperméabiliser.

## 2.6 Spectroélectrochimie

Les dispositifs sont par la suite caractérisés par spectroélectrochimie. Pour cela, il est nécessaire) de connaître les potentiels d'oxydation et de réduction du dispositif à étudier, déterminés par chronoampérométrie. L'électrode de travail est connectée à une des électrodes du dispositif, tandis que l'électrode de référence et la contre électrode le sont sur la seconde. Les potentiels d'oxydation et de réduction sont déterminés « manuellement » en incrémentant la valeur du potentiel appliqué au dispositif jusqu'à l'apparition d'un changement de couleur de celui-ci.

Un second dispositif, vierge de toute expérience, est utilisé pour la caractérisation par spectroélectrochimie. Ce dernier est connecté au potentiostat de la même manière que précédemment. Il est ensuite placé dans le spectromètre UV-visible avec le support adéquat. Le logiciel utilisé pour paramétrer la mesure se nomme « Kinectics ». Après son ouverture, l'onglet « setup » permet de paramétrer l'expérience ; il est nécessaire de renseigner la longueur étudiée, qui correspond à celle de la molécule dans son état oxydé (ou réduit), la durée de la mesure (dans notre cas 120 minutes) et de sélectionner le mode « transmittance » au lieu du mode « absorption ». Une fois les paramètres validés, il suffit de réaliser un « zéro » de la transmittance pour que celle-ci s'initialise à 100% selon la longueur d'onde indiquée précédemment.

Du côté du potentiostat, l'expérience choisie est la chronoampérométrie. Lorsque ce type d'expérience est sélectionné, il apparaît par défaut les paramètres dans un onglet numéroté « 0 ». Pour réaliser des cycles d'oxydation et de réduction, il est nécessaire d'ajouter un second onglet qui lui se nomme « 1 ». L'onglet 0 permet de paramétrer la phase d'oxydation du dispositif, il faut donc renseigner le potentiel d'oxydation déterminé plus tôt ainsi qu'une durée (dans notre cas 30 secondes). L'onglet 1 permet quant à lui de paramétrer le retour à l'état neutre du dispositif. Pour cela il faut indiquer un potentiel de 0 V, appliqué sur une durée identique à la précédente. Ce dernier

onglet permet également d'indiquer au logiciel qu'il doit retourner à l'onglet 0 une fois qu'il a effectué son travail de 30 secondes et de choisir le nombre fois où le cycle onglet 0 – onglet 1 doit être effectué (dans notre cas 120 fois).

La mesure de spectroélectrochimie est ainsi prête à être lancée via les deux logiciels qui doivent démarrer simultanément.

### **Chapitre 3. Echange dynamique multiple : vers un cycle perpétuel grâce à l'immobilisation sur une surface.**

Le second chapitre se présente sous la forme d'un article qui a été soumis et accepté dans la revue *Soft Matter* (RCS).

Ma contribution à ces travaux a été la synthèse et la purification de tous les composés étudiés et leur caractérisation électrochimique et par AFM. Le laboratoire des Couches Minces de Polytechnique Montréal est à l'origine des mesures de TOF-SIMS et de XPS.

#### **Résumé**

Un aryl aldéhyde a été greffé sur une surface d'ITO par réduction électrochimique d'un dérivé de diazonium généré in situ. Cette molécule a permis de préparer des azométhines électroactives qui sont liées de manière covalente à la surface de l'électrode transparente. Une fois immobilisées, celles-ci peuvent subir de multiples échanges de composants avec d'autres arylamines. Ces séquences d'écriture - effaçage - écriture ont été confirmées électrochimiquement. Les azométhines peuvent également être réversiblement hydrolysées. Cette particularité a été exploitée pour réaliser de multiples cycles de formation de liaisons et d'hydrolyse sur les azométhines présentes à la surface de l'électrode. Ces séquences d'effaçage puis réécriture ont également été confirmées par électrochimie.

#### **Abstract**

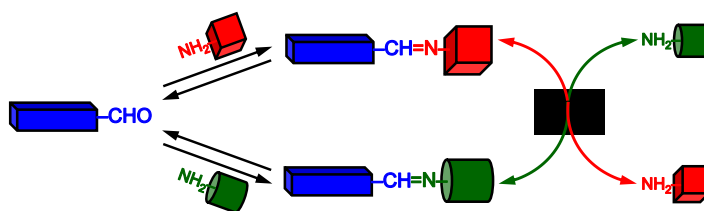
Diazonium chemistry concomitant with in situ electrochemical reduction were used to graft an aryl aldehyde to indium-tin oxide (ITO) coated glass substrates. This served as an anchor for preparing electroactive azomethines that were covalently bonded to the transparent electrode. The immobilized azomethines could undergo multiple step-wise component exchanges with different arylamines. The write-erase-write sequences were electrochemically confirmed. The azomethines could also be reversibly hydrolyzed. This was exploited for multiple azomethine-hydrolysis cycles

resulting in discrete electroactive immobilized azomethines. The erase-rewrite sequences were also electrochemically confirmed.

### 3.1 Introduction

Component exchange is the replacement of the constitutional components of a compound by reversible bond formation.<sup>68</sup> Such dynamic processes have been beneficial for catalysts<sup>132</sup> and drug discovery<sup>133,134</sup> through combinatorial means. This approach has also been extended to include other tangible applications such as selective membrane development,<sup>135</sup> sensors,<sup>136</sup> and bioactive compounds.<sup>62</sup> Adaptive and self-healing materials are additionally possible by taking advantage of reversible bond formation.<sup>137-139</sup>

Of the many functional groups<sup>140-142</sup> that support component exchange, azomethines are interesting for reversible bond formation.<sup>143</sup> This is in part owing to their component exchange that can occur by transimination, transamination,<sup>144</sup> and hydrolysis-imation<sup>145</sup> (Figure 3.1). These dynamic processes can be moderated by many stimuli including pH,<sup>146</sup> temperature,<sup>147</sup> and Lewis<sup>148</sup> and mineral acid<sup>149</sup> catalysts. The stability of the azomethine bond, and hence its propensity for component exchange, can also be tailored by electronic effects and degree of conjugation. Additionally, the optical and electronic properties of azomethines have made them interesting candidates as active materials in organic electronic applications such as electrochromic<sup>150-152</sup> and photovoltaic devices,<sup>153</sup> as well as light emitting diodes.<sup>154,155</sup>



**Figure 3.1.** Schematic representation of reversible azomethine formation and component exchange.

While single step-wise component exchanges are possible with azomethines,<sup>156</sup> successive exchanges are challenging. This is especially the case for obtaining unique and pure final products. Multiple substitutions must be done step-wise with each exchanged product being isolated by purification followed by subsequent exchange. Multiple exchanges with straightforward rinsing would be ideal for regenerating the original azomethine. This would lead to multiple write-erase cycles, and ultimately, to efficient continuous exchanges.

Recently, two consecutive component exchanges to pattern a surface were demonstrated by immobilizing a polyazomethine on a surface.<sup>157</sup> In this case, the electroactive products formed by component exchange were isolated by rinsing the surface on which they were physisorbed. An electrochromic polyazomethine was further demonstrated to be covalently attached to a surface by imination of its terminal aldehyde with a surface immobilized triethoxypropylamine.<sup>158</sup> We were therefore motivated to develop a surface mediated approach for multiple exchanges. This would provide the means for perpetual property modification of electroactive compounds by multiple component exchange. The advantage of this approach would be the isolation of exchanged products by simple rinsing of the substrate post exchange. Within this context, we exploited well-known diazonium surface chemistry<sup>159-163</sup> to bond an aryl aldehyde<sup>164,165</sup> (**4s**; Figure 3.2) to indium-tin oxide (ITO) coated glass electrodes that are commonly used in electrochromic applications. The modified electrodes served as platforms for multiple component exchanges of covalently bonded azomethines. The covalent attachment of the anchor for component exchange and its capacity to sustain both successive component exchanges by arylamine substitution of electroactive azomethines and their reversible hydrolysis are herein presented.

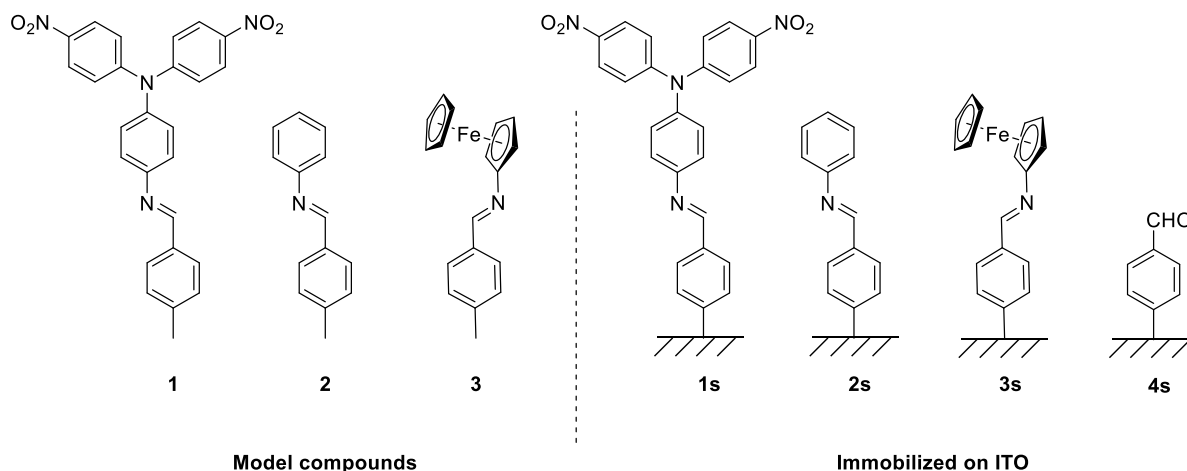


Figure 3.2. Model azomethine compounds and those immobilized on an ITO coated glass electrode prepared and investigated for component exchange and reversible imination/hydrolysis.

### 3.2 Experimental section

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at room temperature in acetone- $\text{d}_6$  and DMSO- $\text{d}_6$  at 400 and 100 MHz, respectively, using the solvent residual peak as an internal standard. The prepared compounds were purified with a commercial automated flash chromatography system.

Cyclic voltammetry experiments were performed with a Solartron model 187 potentiostat. A Bio-Logic VSP potentiostat was used for square wave voltammetry measurements. All measurements were carried out at room temperature with a conventional three-electrode configuration consisting of a platinum or ITO working electrode, an auxiliary platinum electrode and a silver wire pseudo reference electrode. The solvent in all experiments was acetonitrile and the supporting electrolyte was TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M), unless otherwise stated. Ferrocene (0.1 mM) was added at the end of the cyclic voltammetry measurements of **1-3** as an internal reference. This was to directly compare their oxidation potentials. An apparent redox potential ( $E^0$ ) of 0.5 V was determined by taking the average between the anodic and cathodic peak potentials for the reversible ferrocene/ferricenium redox couple.



### 3.3 Electrografting

Commercially available (Delta Technologies) indium-tin oxide (ITO) coated glass substrates ( $17\ \Omega/\text{square}$ ;  $2.5\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$ ) were sonicated in ethanol for 10 min. They were then rinsed with solvent and air-dried. The cleaned substrates were subsequently stored in a covered Petrie dish until used. An acetonitrile solution of tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF<sub>4</sub>; 0.1 M) and 1,3-dioxolane-4-benzenamine (1 mM) were bubbled with nitrogen for at least 10 min., followed by the addition of an equivalent of *tert*-butyl nitrite. The reaction mixture to form the diazonium salt was reacted for 1 min before immersing a previously cleaned ITO substrate. The latter served as the working electrode. Electrografting was done by cyclic voltammetry by applying 10 successive sweeps between 0.3 and -1.2 V vs silver wire at 100 mV/s. A platinum mesh and Ag wire electrode were used as counter and pseudo reference electrodes, respectively. Afterwards, the functionalized ITO substrate was rinsed with ethanol. It was then sonicated in ethanol for 10 min. to remove traces of the electrolyte and any physisorbed reagents and products. Electrografting was confirmed by cyclic voltammetry, Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). Electrochemical blocking properties of the electrode after grafting were assessed with a 5 mM solution of K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] and 5 mM K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] with 0.1 M KCl with the pH adjusted to 5.

### 3.4 Component Exchange

After electrochemical grafting, the acetal protected derivative was hydrolyzed to generate **4s**. This was done by immersing the surface in distilled water with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.19 mM) for 2 hrs. The substrate was subsequently rinsed with ethanol and dried. It was then submerged in a dichloromethane solution of the corresponding arylamine (0.05 mM for **3s** and 5 mM for both **1** and **2s**) for 2 to 24 hrs to form **1s-3s**. Afterwards, the ITO substrate was rinsed with ethanol, dried and then it was either characterized immediately or stored in a covered Petrie dish for future characterization. Similar conditions were used to hydrolyze the arylazomethines to afford **4s**. Meanwhile, dynamic component exchange was done by immersing the functionalized ITO substrate in a previously prepared methylene chloride solution of the given arylamine (0.05 or 5 mM). A catalytic amount of *p*-toluene sulfonic acid was used to convert **2s** to **1s**. The electrodes were then rinsed with ethanol and the exchange surface was immersed in a tetrabutylammonium

hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>; 0.1 M) solution in acetonitrile and characterized by square wave voltammetry. This was done by connecting the coated substrate to a potentiostat with a platinum mesh and a silver wire electrode as the counter and pseudo reference electrodes, respectively. The dynamic component exchange→rinse→square wave measurement cycle was done for each azomethine. Finally, ToF-SIMS (**4s**) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (**1s**, **2s** **3s**) measurements were done to confirm the compounds formed on the ITO substrate.

***N,N*-Bis(4-nitrophenyl)-1,4-phenylenediamine.** Synthesized according to a known procedure.<sup>166</sup> 1,4-phenylenediamine (0.54 g, 5.00 mmol), 4-fluoronitrobenzene (1.41 g, 10.0 mmol), and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.76 g, 20 mmol) were stirred in anhydrous DMSO at 90°C for 3 days. The mixture was then poured into cold deionized water (200 mL). The resulting precipitate was filtered. Afterwards it was dissolved in ethyl acetate (150 mL), washed with brine, dried with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and then filtered. The title compound was isolated as a red powder after concentrating the filtrate under reduced pressure, (1.58 g, 90%). <sup>1</sup>H NMR (acetone-d<sub>6</sub>) δ = 8.19-8.17 (d, *J*= 9.3 Hz 4H), 8.19-8.17 (d, *J*= 9.3 Hz 4H) 7.28,-7.26 (d, *J*= 9.3 Hz 4H), 7.02-7.00 (d, *J*= 8.8 Hz 2H), 6.82-6.80 (d, *J*= 8.8 Hz 2H), 4.99 (s, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (acetone-d<sub>6</sub>) δ = 130.1, 129.5, 126.4, 123.2, 122.6, 122.5, 116.7 ppm. MS (*m/z*): calculated for (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)H<sup>+</sup>: 351.1098, found: 351.1088.

**(*E*)-4-((4-Methylbenzylidene)amino)-*N,N*-bis(4-nitrophenyl)aniline (**1**).** *N,N*-Bis(4-nitrophenyl)-1,4-phenylenediamine (20 mg, 0.14 mmol) was added to a solution of *p*-tolualdehyde (17.5 μL, 0.14 mmol) that was dissolved in anhydrous dichloromethane (3 mL). *p*-Toluene sulfonic acid was then added in a catalytic amount and the mixture was stirred at room temperature for 4 hrs. The product (50 mg, 80%.) was isolated as a bright orange powder after recrystallization from dichloromethane/hexanes. <sup>1</sup>H NMR (acetone-d<sub>6</sub>) δ = 8.68 (s, 1H), 8.09 (d, *J*= 3 Hz 8H), 7.43-7.41 (d, *J*= 9.2 Hz 2H), 7.40- 7.36 (d, *J*= 11.2 Hz 2H), 7.10, 7.08 (d, *J*= 9.2 Hz, 2H), 6.98-6.94 (d, *J*= 14 Hz, 2H), 2.23 (d, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (acetone-d<sub>6</sub>) δ = 156.6, 145.9, 140.5, 139.8, 136.2, 128.9, 127.7, 122.6, 117.7, 117.3, 21.3 ppm. MS (*m/z*): calculated for (C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)H<sup>+</sup>: 453.1576, found: 453.1557.

**(*E*)-*N*-Phenyl-1-(*p*-tolyl)methanimine (2).** Aniline (1 mL, 10 mmol) and *p*-tolualdehyde (1.19 mL, 10 mmol) were stirred without solvent at 60°C for 2 hrs. The title compound was isolated (1.75 g, 90%) as off-white crystals by recrystallizing from dichloromethane/hexanes. <sup>1</sup>H NMR (acetone-*d*<sub>6</sub>) δ = 8.54 (s, 1H), 7.87-7.85 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.40-7.39 (d, *J*= 7.0 Hz, 2H), 7.35-7.33 (d, *J*= 7.8 Hz, 2H), 7.25-7.23 (d, *J*= 7.6 Hz, 4H), 2.41(d, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (acetone-*d*<sub>6</sub>) δ = 153.4, 142.8, 135.2, 130.5, 130.2, 129.9, 126.7, 121.9, 21.7. ppm. MS (*m/z*): calculated for (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N)H<sup>+</sup>: 196.1118, found: 196.1121.

***N*-Ferrocene-1-(*p*-tolyl)methanimine (3).** Amino ferrocene (22 mg, 0.1 mmol) and *p*-tolualdehyde (13.1 μL, 1 eq) were dissolved in anhydrous methanol (1 mL). The reaction was then stirred at room temperature for 5 hrs. The precipitate was filtered and washed with methanol to afford the title compound (27 mg, 88%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 8.72 (s, 1H), 7.74-7.72 (d, *J*= 7.5 Hz 2H), 7.29-7.27 (d, *J*= 7.8 Hz, 2H), 4.65 (s, 2H), 4.27 (s, 1H), 4.16 (s, 1H), 2.34 (s, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 157.9, 140.4, 134.2, 129.4, 127.8, 105.1, 69.2, 66.9, 62.8, 21.1 ppm. MS (*m/z*): calculated for (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>FeN)H<sup>+</sup>: 304.0786, found: 304.0783.

**1,3-Dioxolane-4-nitrobenzaldehyde.** In a two-neck-round-bottom-flask equipped with a Dean-Stark trap, were added nitrobenzaldehyde (1 g, 6.6 mmol), ethylene glycol (0.37 mL, 6.6 mmol), and *p*-toluene sulfonic acid (12 mg, 1 mol %) in anhydrous toluene (6 mL). The mixture was heated at 120°C overnight under an inert atmosphere with the azeotrope distillate isolated in the Dean-Stark trap. Upon cooling, the mixture was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent evaporated in vacuo. The product was purified by flash chromatography (ethyl acetate/hexanes 1:3 vol %). The title compound was isolated as a white powder (1.20 g, 93%). <sup>1</sup>H NMR (acetone-*d*<sub>6</sub>) δ= 8.29-8.27 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.77-7.75 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 5.90 (s, 1H), 4.13 (m, *J*=8.2 Hz, 2H), 4.06 (m, *J*=5.4 Hz, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (acetone-*d*<sub>6</sub>) δ = 148.0, 136.8, 127.2, 123.3, 103.1, 65.5 ppm. MS (*m/z*): calculated for (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>)H<sup>+</sup>: 196.0613, found: 196.0604.

**1,3-Dioxolane-4-benzenamine.** 1,3-Dioxolane-4-nitrobenzaldehyde (500 mg, 2.56 mmol), PtO<sub>2</sub> (5 mg, 0.02 mmol), and MgSO<sub>4</sub> (1g, 8.31 mmol) were added to a mixture of 3:1 vol %

THF/ethanol (8 mL). The reaction mixture was allowed to react in a sealed hydrogen reactor at 70 psi overnight in a contained fumehood. **Caution:** the reaction conditions are pyrophoric and explosive, requiring special handling conditions. The pressure was returned to room and the mixture was filtered over a celite pad. The filtrate was then evaporated to afford the title compound as a yellow oil (405 mg, 96%), which was not purified.  $^1\text{H}$  NMR (acetone- $\text{d}_6$ )  $\delta$  = 7.14-7.12 (d,  $J$ =8.5 Hz, 2H), 6.63-6.61 (d,  $J$ =8.5 Hz, 2H), 5.54 (s, 1H), 4.69 (s, 2H) 4.03 (m, 2H), 3.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (acetone- $\text{d}_6$ )  $\delta$  = 149.1, 136.8, 127.8, 114.1, 103.1, 65.5 ppm. MS ( $m/z$ ): calculated for  $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)\text{H}^+$ : 166.1926, found: 166.1913.

### 3.5 Results and discussion

The toluyl derivatives (**1-3**) were first prepared. These were examined as both their identity and properties could be accurately measured using conventional means. For example, their electrochemical redox processes could be measured by cyclic voltammetry. Simplified  $^1\text{H}$ -NMR spectra in the aromatic region were also expected with the toluyl derivatives. This feature is beneficial for easily following the component exchange by tracking the characteristic imine proton. The varying electronic groups of the derivatives were further expected to lead to unique imine proton that would be characteristic to each compound, further making component exchange easy to track. The toluyl derivatives were further expected to mimic the phenyl substitution of the grafted derivatives **1s-4s** on the electrode surface. It was also thought that the methyl group would additionally prevent unwanted radical cation coupling<sup>167</sup> and mitigate an irreversible anodic behavior. Owing to the weak donating effect of the methyl group, the oxidation potentials of the toluyl derivatives were expected to be minimally shifted (*ca.* <50 mV) to less positive potentials than their counterparts immobilized on the electrode.

In the simplest case, component exchange can occur by displacement with an amine added to the reaction mixture. The process is typically acid catalyzed with exchange rates being accelerated upon heating the reaction mixture. The conditions required for component exchange were investigated by NMR. First, model compounds (**1-3**) were prepared by condensing *p*-toluyl aldehyde with the corresponding aryl amine. These were prepared as authentic compounds to

assign the imine proton by  $^1\text{H}$ -NMR. Each azomethine had a unique singlet imine proton signal at *ca.* 8.6 ppm. The imine resonances of each compound were also non-overlapping, making each compound readily identifiable in a mixture of azomethines.

Component exchange was first examined by converting **2** to **3**. This was done by adding an equimolar amount of amino ferrocene to a DMSO- $\text{d}_6$  solution of **2**. The resulting NMR spectra were recorded at given time intervals. As seen in Figure 3.3, the region between 8.5 and 9 ppm in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of **2** consists uniquely of its imine proton. Upon adding equimolar of amino ferrocene in DMSO- $\text{d}_6$ , a new singlet formed at 8.77 ppm after stirring for 1.5 hrs at room temperature, concomitant with the decrease of the original imine proton. Based on the NMR spectra measured for **1-3**, the peak formed corresponded to **3**, resulting from component exchange. The conversion of **2** to **3** was found to be 72% after 1.5 hrs, based on the integrations of the imine peaks. The conversion of **2** into **3** was 80% after 24 hrs at room temperature. Trace amounts of water (5 vol % determined by NMR) in the hygroscopic DMSO were assumed to catalyze the reaction. Meanwhile, the increased degree of conjugation of **3** relative to **2** and the azomethine weakened by the electron withdrawing nitro groups of **1** were assumed to be the driving forces for the room temperature mediated component exchange.

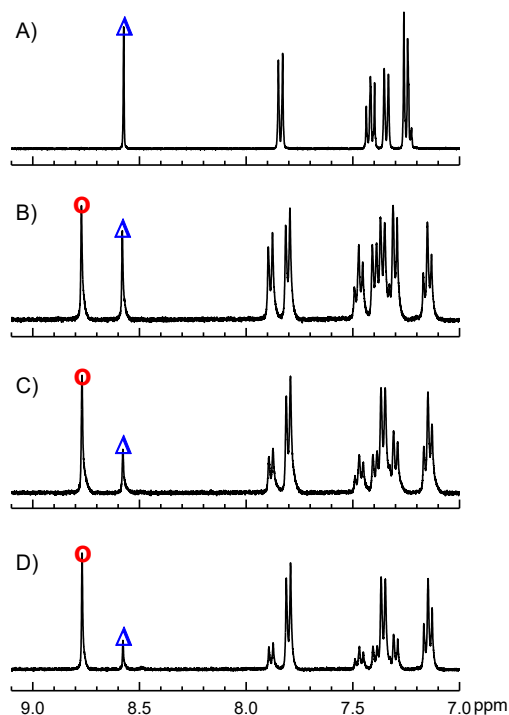


Figure 3.3. Truncated  $^1\text{H}$ -NMR spectra of **2** in  $\text{DMSO-d}_6$  (A), **2** with equimolar amino ferrocene (B), after 1.5 hrs stirring at room temperature (C), and after 24 hrs stirring at room temperature (D). The imine proton of **2** ( $\Delta$ ) and **3** ( $\circ$ ) are highlighted to illustrate the dynamic component exchange.

The capacity of **2** to be converted into **1** by dynamic component exchange was also investigated by  $^1\text{H}$ -NMR. Unlike the conversion of **2** into **3**, the addition of equimolar amounts of 4-aminodinitrotriphenylamine to **2** in  $\text{DMSO-d}_6$  did not spontaneously form **1** by component exchange. No conversion was observed even upon heating at  $40\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 hrs. The conversion of **2** into **1** began only with the addition of a catalytic amount of scandium triflate. This Lewis acid was selected because it is known to catalyze component exchange.<sup>168</sup> More importantly, it is invisible in the spectral window used for the NMR studies, especially in the imine region. The component exchange was sluggish with 35% conversion only after 24 hrs at  $40\text{ }^\circ\text{C}$  in the presence of a Lewis acid. The  $^1\text{H}$  spectra remained relatively clean during the exchange, confirming the direct

conversion of **2** into **1** with minimal secondary products and no degradation. The conversion could be increased by adding 10 equivalents of 4-aminodinitrotriphenylamine. The NMR studies confirmed that the azomethines can sustain component exchange with the extent and rate of conversion contingent on the stability of the product formed and the aryl amine to be incorporated.

While the collective NMR data confirm that dynamic component exchange is possible,  $^1\text{H}$ -NMR is not conducive for tracking component exchange on immobilized surfaces. Moreover, electrochemical analyses, are by far, more sensitive than NMR spectroscopy. As such, the reduced amounts of azomethine grafted onto the electrodes and the subsequent mixture of products relative to those under conventional NMR concentrations can be tracked contingent on the redox potentials. The redox potentials of the small library of azomethines were therefore electrochemically evaluated. This was also to verify that each azomethine and their corresponding constitutional amines and tolualdehyde each had a unique redox potential among the library of compounds. This is desired to readily identify each component even within a mixture of compounds.

The azomethines and their corresponding reagents were evaluated by square wave voltammetry (Figure 3.4) rather than by conventional cyclic voltammetry. This was in part owing to the increased sensitivity of the pulsed method. More importantly, any electrochemically formed products by irreversible electron transfer that would otherwise contaminate the voltammogram and make the exchange/hydrolysis process complicated to follow electrochemically do not contribute to the square wave signal. Therefore, the redox processes assigned uniquely to the component exchange processes and their constitutional components should be readily resolved by square wave voltammetry. Unlike with **1-3**, the internal reference ferrocene could not be added to each sample for directly comparing the oxidation potentials. This was because, in most cases, its signal masked the square wave of the given azomethine. This aside, it is evident that **1-3**, and the tolualdehyde used in their preparation each have a unique oxidation potential in the range of 0.50 to 1.9 V vs.  $\text{Ag}^\circ$  (

Table 1. Electrochemical data of the compounds prepared.<sup>1</sup>

Compound	Eox2 (V)
----------	----------

<b>1</b>	1.30 / 1.59
<b>2</b>	1.91
<b>3</b>	0.50
<b>1s</b>	1.25 / 1.53
<b>2s</b>	1.44
<b>3s</b>	0.42
<b>4s</b>	/
Aniline	/
4-Aminodinitrotriphenylamine	0.70 / 0.91 / 1.33
Amino ferrocene	0.20

). Similarly, the arylamines used to prepare **1-3** had unique oxidation potentials that did not overlap with the azomethines (see Figure S2). Meanwhile, the oxidation potential of aniline occurred between 1 and 1.1 V. Its oxidation potential shifted to more positive potential with each anodic voltammetry cycle. This is consistent with its electropolymerization on the electrode. Only in the case of 4-aminodinitrotriphenylamine was a cathodic process observed. In fact, three distinct reversible processes were observed (-0.87, -1.02, and -1.23 V), in part owing to the nitro group reduction. The collective electrochemical data nonetheless confirm that component exchange can be readily tracked among the constitutional components and hydrolyzed by-products.



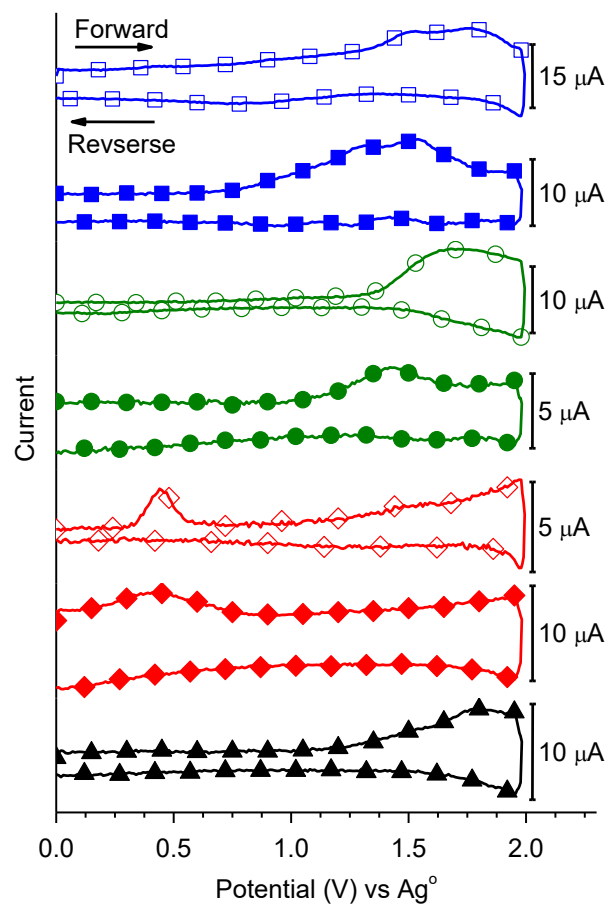


Figure 3.4. Square wave voltammograms of **1** (□), **1s** (■), **2** (○), **2s** (●), **3** (◇), **3s** (◆) and **4s** (▲) in degassed acetonitrile with TBAPF<sub>6</sub> as the electrolyte measured at 100 mV/s, [C]= 0.1 M.

Table 1. Electrochemical data of the compounds prepared. <sup>1</sup>	
Compound	E <sub>ox</sub> <sup>2</sup> (V)
<b>1</b>	1.30 / 1.59
<b>2</b>	1.91

<b>3</b>	0.50
<b>1s</b>	1.25 / 1.53
<b>2s</b>	1.44
<b>3s</b>	0.42
<b>4s</b>	/
Aniline	/
4-Aminodinitrotriphenylamine	0.70 / 0.91 / 1.33
Amino ferrocene	0.20

<sup>1</sup>Square wave voltammetry measured in degassed acetonitrile with TBAPF<sub>6</sub> as the electrolyte measured at 100 mV/s, [C]=0.1 M. <sup>2</sup>Oxidation potential for the forward scan. Potential vs silver wire.

Of the many electrodes that support diazonium electrochemical coupling, ITO was chosen. This was owing to its relevance in plastic electronics, especially as the commonly used transparent electrode in electrochromic applications. Although **4s**<sup>164</sup> was identified as the best anchor for following dynamic component exchange electrochemically, the grafting method was optimized using 1,3-dioxolane-4-benzenamine on glassy carbon electrodes. Its surface immobilization was confirmed by the electrochemical blocking analyses with the ferricyanide/ferrocyanide redox system. The diazonium precursor required for preparing **4s** was synthesized from commercially available 4-nitrotolualdehyde. Its aldehyde was first protected as the acetal, followed by reducing the nitro group to afford the required amine. The latter was converted to the diazonium salt in situ by *tert*-butylnitrite (1 mM) in a solution of acetonitrile. The acetal was selected owing to straightforward preparation and its capacity to support the electrografting. Also, it can readily be hydrolyzed using soft conditions that would not cleave the anchor from the surface. Diazonium grafting to form **4s** on clean ITO coated glass substrates was done by cyclic voltammetry from 0.3 to -1.2 V for 10 cycles. Afterwards, the substrates were rinsed with ethanol and sonicated in ethanol for 10 min. and then dried.

Electrografting to afford **4s** on the ITO electrode was confirmed by ToF-SIMS, AFM, and electrochemical blocking measurements (Table S1 and Figure S6). It should be noted that

formation of **4s** could not be confirmed by XPS. This was owing to substantial carbon and oxygen rich contamination that was observed even with cleaned native ITO substrates (Table S2) and the absence of a unique signature to differentiate **4s** from the back ground signal. In contrast, **1s** and **3s** could be confirmed by XPS, according to their respective characteristic N1s (399.5 and 406.3 eV) and Fe2p<sub>3/2</sub> (708.0 eV) binding energies. Meanwhile, their attachment to the surface via the imine bond was confirmed by the characteristic N=CH related N1s and C1s bonding energies at 399.5 and 285.6 eV, respectively (Figures S7-8). ToF-SIM measurements were also done on a **4s** coated electrode. The surfaces were first thoroughly rinsed and sonicated to remove both any physisorbed reagents and electrolyte that were used for preparing **4s**. The ToF-SIM surface analysis method desorbs *ca.* 10 nm of the surface and the resulting mass of the fragments are monitored. In the case of the protected acetal derivative of **4s**, the ToF-SIM measurements confirmed that it was formed based on the observed 303 g/mol molecular ion. The ion peak corresponding to **4s** was 7-fold more abundant than its acetal precursor, whereas the intensity of **4s** increased 3-fold upon briefly hydrolyzing the acetal. **4s** fragmented into two major fragments whose masses were consistent with the assigned structure. These masses were the principle fragments measured apart from the major In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> masses, corresponding to the ITO coating.

Both electrochemical blocking analyses and AFM measurements confirmed that the electrode was not completely covered by a uniform layer of **4s** by diazonium electrografting. This is advantageous as the electrode remains conductive. Therefore, any change to the structure of **4s** such as azomethine formation and component exchange can readily be tracked by changes in the redox properties. The covalent attachment of **1s** on the electrode was confirmed by AFM. This was done by comparing the native ITO substrate to the **1s** formed by immersing the **4s** coated substrate in a methylene chloride solution of 4-aminodinitrotriphenylamine. The surface was thoroughly rinsed with solvent, sonicated, rinsed, and then dried. This procedure was to ensure that only the surface grafted **1s** remained and any physisorbed 4-aminodinitrotriphenylamine was removed. As seen in Figure 3.5A, the native ITO electrode consists of large grains over the 2  $\mu$ m x 2  $\mu$ m scanned region that are assigned to the metal oxide coating. After thoroughly cleaning the electrografted substrate, the same scan region (in Figure 3.5B) showed additional small dispersed islands, corresponding to **1s**. The average particle size measured by AFM was 42.7 nm with particles ranging between and 31.2 and 55.8 nm (Figure S5).

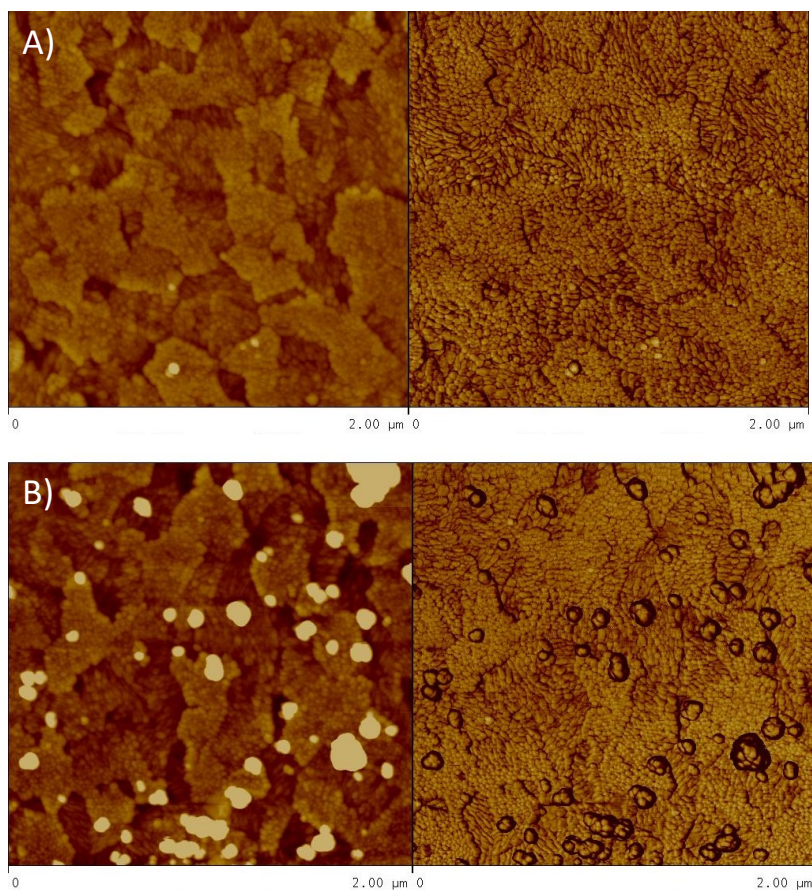


Figure 3.5. AFM height (left) and phase (right) micrographs of native ITO coated glass substrate (A) and **1s** (B) on ITO coated glass substrate.

To test whether **4s** could sustain component exchange without degrafting from the electrode and assess the reaction conditions necessary for azomethine formation and dynamic component exchange, the surface anchored **4s** was exposed to successive solutions of the arylamines. This was also to validate that each azomethine formed by reacting **4s** with the various arylamines could be tracked electrochemically. Also, that the products could be identified among the various reagents (Figure S3). For this, **4s** was immersed in dichloromethane solution of the corresponding arylamine for 2 to 24 hrs. Afterwards, the substrate was rinsed with ethanol and the square wave voltammogram was measured in acetonitrile containing only the supporting electrolyte. The azomethine was then hydrolyzed with sulfuric acid (0.19 mM) for 2 hrs. The substrate was then rinsed and the square wave voltammogram was once again measured in neat acetonitrile with the

supporting electrolyte. This was to ensure that the azomethine hydrolysis to form **4s** occurred and that it remained attached to the surface. A series of successive azomethine formation/hydrolysis cycles (**4s**→**1s**→**4s**→**2s**→**4s**→**3s**→**4s**→**1s**) was done with a given substrate. The square wave voltammetry was measured at each step. As seen in Figure 3.6B, the voltammograms are consistent with the formation of the given azomethine, with **4s** being completely converted into the given azomethine. To further confirm the imination of the surface, substrates of **3s** and **2s** were examined by ToF-SIMS. In the case of **3s**, analyses were done with the originally formed **3s**. It was then measured again after having undergone the **3s**→**4s**→**3s** hydrolysis/imation cycle. Only the ToF-SIMS ion peaks (186, 201, and 91 g/mol) were observed for both samples. These were consistent with the **3s** structure. Similarly, the originally formed **2s** showed only characteristic molecular ions that confirmed its structure. Other background ions accounted for less than 9%, providing sound evidence for the covalent attachment of only **2s** and **3s** to the ITO substrate. The collective measurements provide sound evidence that the modified electrode can sustain multiple imination/hydrolysis cycles.

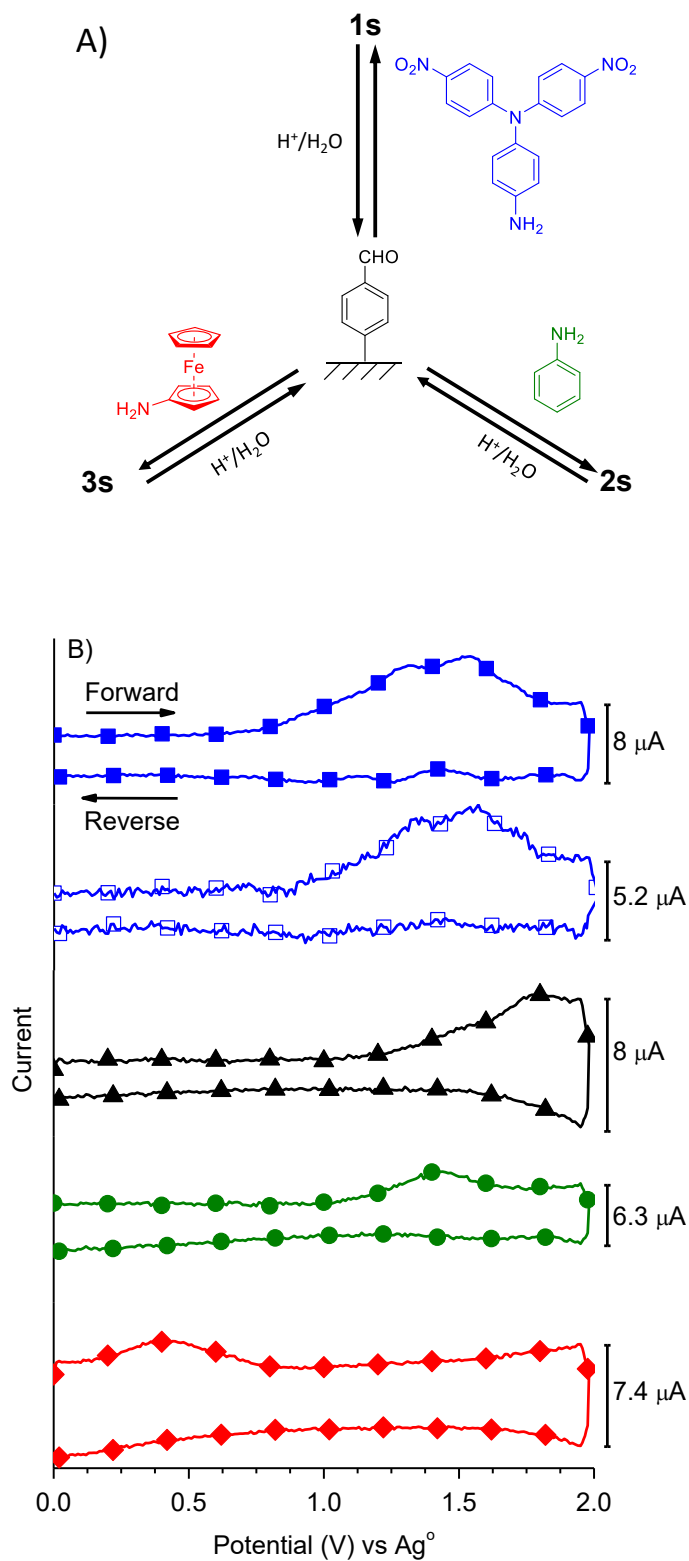


Figure 3.6. A) Schematic representation of  $4\text{s} \rightarrow 1\text{s} \rightarrow 4\text{s} \rightarrow 2\text{s} \rightarrow 4\text{s} \rightarrow 3\text{s} \rightarrow 4\text{s} \rightarrow 1\text{s}$  successive azomethine formation and hydrolysis cycles done. B) Square wave voltammograms of original  $1\text{s}$

(■), **4s** (▲) formed by hydrolyzing **1s**, **3s** (◆) formed by adding amino ferrocene to the hydrolyzed **4s**, **2s** (●) formed by hydrolyzing **3s** to form **4s** followed by adding aniline, Voltammograms measured in degassed acetonitrile and TBAPF<sub>6</sub> used as electrolyte, [C]=0.1 M measured at 100 mV/s.

Component exchange was initially done with **1s**, with this starting azomethine being confirmed by square wave voltammetry. The sample was then immersed in a dichloromethane solution of amino ferrocene (0.05 mM) for 4 hrs. to displace the aminodinitrotriphenylamine and form **3s**. The latter was then immersed in a solution of aniline (5 mM) to form **2s**. **1s** could be regenerated to complete the **1s**→**3s**→**2s**→**1s** cycle by immersing **3s** in a methylene chloride solution of 4-aminodinitrotriphenylamine with a catalytic amount of *p*-toluene sulfonic acid. The square wave voltammogram after each exchange was measured (Figure 3.7). The electrochemical measurements confirmed that only the azomethine product was formed by component exchange. The original azomethine and hydrolyzed products **4s** and arylamines were not observed. The exchange was also confirmed by XPS by monitoring the characteristic nitro and iron related peaks of **1s** and **3s**, respectively (Figures S9-10). For example, no NO<sub>2</sub> related peaks were observed when **1s** was converted to **2s** by immersing the **1s** coated substrate in an aniline with a catalytic amount of *p*TSOH (Table S2). The absence of the characteristic NO<sub>2</sub> signal at 406.3 eV confirms the complete disappearance of **1s**. Similarly, the formation **3s** by component exchange of **1s** with aminoferrocene was confirmed by the unique iron related Fe 2p XPS component. In this case, the exchange was not catalyzed and it proceeded to only 33% conversion. This was based on the ratio of the atomic percentages of the characteristic peaks at binding energy of 708.0 and 406.3/533.8 eV. The collective data further demonstrate that successive and multiple component exchange is possible with surface immobilized aldehyde anchors.

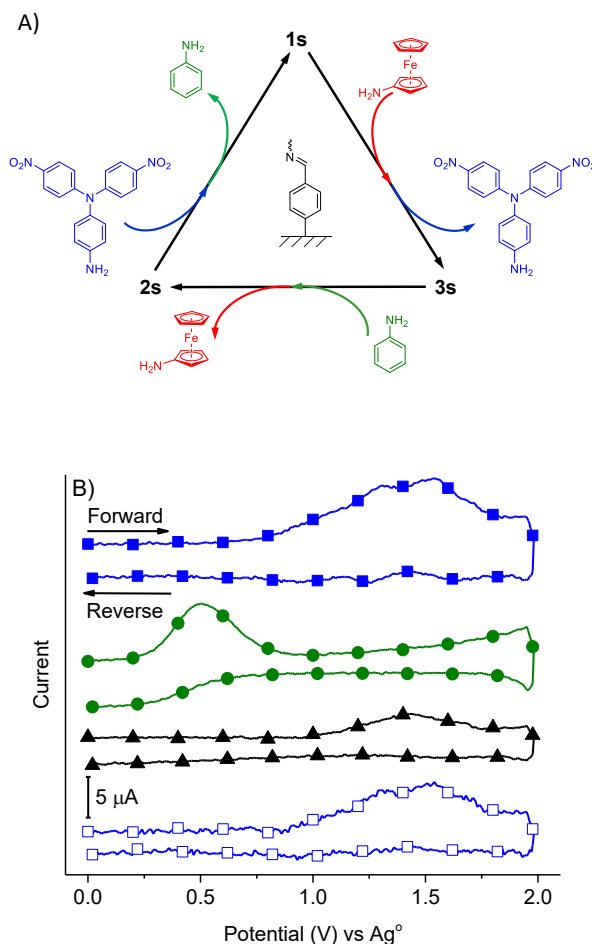


Figure 3.7. A) Schematic representation of component exchange cycles starting from **1s** monitored electrochemically. B) Square wave voltammograms of original **1s** (■), **3s** (◆) formed by displacing 4-aminodinitrotriphenylamine with amino ferrocene, **2s** (●) formed by displacing amino ferrocene with aniline, and **1s** (□) reformed by displacing aniline with 4-aminodinitrotriphenylamine. Voltammograms measured in degassed acetonitrile and TBAPF<sub>6</sub> used as electrolyte, [C]=0.1 M measured at 100 mV/s.

### 3.6 Conclusions

It was demonstrated that an aryl aldehyde could be electrografted to ITO coated glass substrates. The modified electrode could sustain azomethine formation, azomethine exchange with arylamines, and azomethine hydrolysis, all of which could be tracked electrochemically. Successive arylamine exchanges were possible by immersing the substrate in the arylamine solution followed by rinsing. Multiple azomethine hydrolysis-formation cycles were also possible



with the electrografted electrode. The multiple write-erase and erase-rewrite cycles served as a proof-of-concept for surface-mediated for continuous component exchange. With arylamines of extended degrees of conjugation, electrochromic substrates capable of changing the color of their neutral and electrochemically generated states in addition to modifying their redox properties are expected by component exchange. This opens the possibility of perpetual property modification by the judicious choice of the constituents for component exchange.

## Acknowledgements

The authors acknowledge both the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies and Canada Foundation for Innovation for a Team and equipment/infrastructure grants, respectively. The Centre for Self-Assembled Chemical Structures is also acknowledged. Galyna Shul is also thanked for preliminary electrografting and blocking measurements.

## References

- (1) Roy, N.; Bruchmann, B.; Lehn, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3786.
- (2) Schaufelberger, F.; Ramstrom, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7836.
- (3) Peng, M.; Xiang, H.; Hu, X.; Shi, S.; Chen, X. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1474*, 8.
- (4) Mondal, M.; Hirsch, A. K. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 2455.
- (5) Wu, X.; Busschaert, N.; Wells, N. J.; Jiang, Y.-B.; Gale, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1476.
- (6) Vendrell, M.; Feng, S.; Chang, Y.-T. In *Chemosensors*; John Wiley & Sons, Inc.: 2011, p 87.
- (7) Herrmann, A. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1899.
- (8) Kuhl, N.; Geitner, R.; Bose, R. K.; Bode, S.; Dietzek, B.; Schmitt, M.; Popp, J.; Garcia, S. J.; van der Zwaag, S.; Schubert, U. S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, *217*, 2541.
- (9) Takahashi, A.; Ohishi, T.; Goseki, R.; Otsuka, H. *Polymer* **2016**, *82*, 319.
- (10) Wedler-Jasinski, N.; Lueckerath, T.; Mutlu, H.; Goldmann, A. S.; Walther, A.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Chem. Commun* **2017**, *53*, 157.
- (11) Chao, A.; Negulescu, I.; Zhang, D. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6277.

- (12) Zhang, Y.; Barboiu, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 809.
- (13) Schaufelberger, F.; Hu, L.; Ramström, O. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9776.
- (14) Thote, J.; Barike Aiyappa, H.; Rahul Kumar, R.; Kandambeth, S.; Biswal, B. P.; Balaji Shinde, D.; Chaki Roy, N.; Banerjee, R. *IUCrJ* **2016**, *3*.
- (15) Nguyen, R.; Jouault, N.; Zanirati, S.; Rawiso, M.; Allouche, L.; Fuks, G.; Buhler, E.; Giuseppone, N. *Soft matter* **2014**, *10*, 3926.
- (16) Baruah, R.; Kumar, A.; Ujjwal, R. R.; Kedia, S.; Ranjan, A.; Ojha, U. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7814.
- (17) Dodge, L.; Chen, Y.; Brook, M. A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9349.
- (18) Brachvogel, R.-C.; von Delius, M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1399.
- (19) Ma, X.; Niu, H.; Wen, H.; Wang, S.; Lian, Y.; Jiang, X.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3482.
- (20) Wałęsa-Chorab, M.; Tremblay, M.-H.; Skene, W. G. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11382.
- (21) Tremblay, M.-H.; Skalski, T.; Gautier, Y.; Pianezzola, G.; Skene, W. G. *J. Phys. Chem.* **2016**, *120*, 9081.
- (22) Petrus, M. L.; Morgenstern, F. S.; Sadhanala, A.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Dingemans, T. J. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2990.
- (23) Grucela-Zajac, M.; Bijak, K.; Zaleckas, E.; Grigalevicius, S.; Wiacek, M.; Janeczek, H.; Schab-Balcerzak, E. *Opt. Mater.* **2014**, *37*, 543.
- (24) Sek, D.; Iwan, A.; Jarzabek, B.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J.; Mazurak, Z.; Domanski, M.; Karon, K.; Lapkowski, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6653.
- (25) Wilhelms, N.; Kulchat, S.; Lehn, J. M. *Helv. Chim. Acta* **2012**, *95*, 2635.
- (26) Navarathne, D.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *41*, 6743.
- (27) Ma, X.; Wu, Y.; Wen, H.; Niu, H.; Wang, C.; Qin, C.; Bai, X.; Lei, L.; Wang, W. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 4564.
- (28) Belanger, D.; Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.
- (29) Assresahegn, B. D.; Brousse, T.; Bélanger, D. *Carbon* **2015**, *92*, 362.
- (30) Samanta, S.; Bakas, I.; Singh, A.; Aswal, D. K.; Chehimi, M. M. *Langmuir* **2014**, *30*, 9397.
- (31) Stockhausen, V.; Trippé-Allard, G.; Van Quynh, N.; Ghilane, J.; Lacroix, J.-C. *J. Phys. Chem.* **2015**, *119*, 19218.
- (32) Pinson, J. In *Aryl Diazonium Salts*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012, p 1.
- (33) Haque, A.-M. J.; Kim, K. *Langmuir* **2011**, *27*, 882.
- (34) Haque, A.-M. J.; Khan, M. M. I.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3802.
- (35) Gattuso, G.; Grasso, G.; Marino, N.; Notti, A.; Pappalardo, A.; Pappalardo, S.; Parisi, M. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5696.

- (36) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- (37) Giuseppone, N.; Schmitt, J.-L.; Schwartz, E.; Lehn, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5528.

## Chapitre 4. Fonctionnalisation de surface post-greffage électrochimique

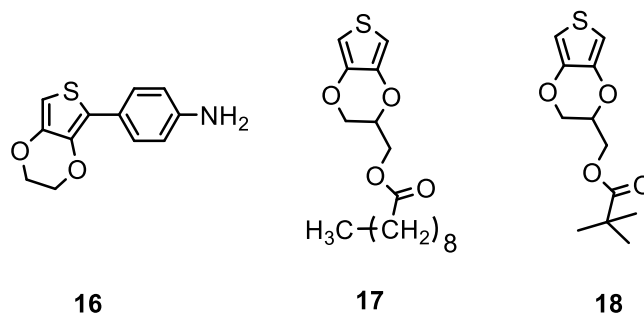
### 4.1 Introduction

Ce dernier chapitre met en avant la fonctionnalisation d'électrode avec des dérivés de EDOT. Ces travaux sont basés sur ceux précédemment publiés par le groupe de Lacroix concernant l'électrogreffage de plusieurs sels de diazonium, dérivés de EDOT.<sup>20</sup> L'intérêt est ici de réaliser une électropolymérisation post fonctionnalisation de façon à former un film de polymère attaché de manière covalente à l'électrode et dont la porosité est contrôlée. En effet, après greffage du premier EDOT (**16**), un site actif du thiophène est toujours libre de réagir. Cette particularité va permettre au monomère suivant de trouver un point d'ancrage où établir une liaison covalente.

### 4.2 Résultats et discussion

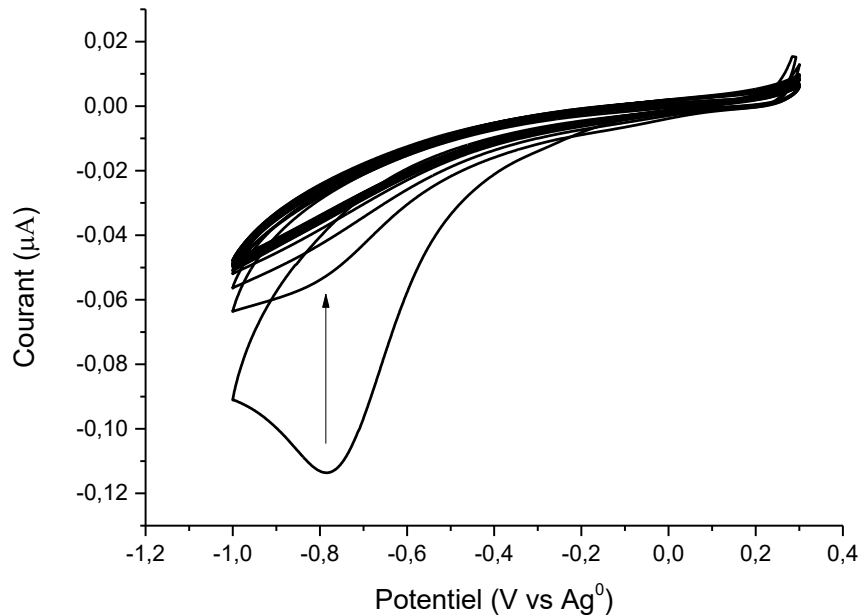
Afin d'obtenir différentes morphologies, deux monomères ont été synthétisés : il s'agit de deux esters dérivés du EDOT et différenciés par la longueur de leur chaîne. Ainsi, le monomère **17** présente une chaîne à neuf carbones tandis que **18** ne possède qu'une fonction *tert*-butyl. Les morphologies des films obtenus ont été caractérisées par profilométrie et par microscopie à effet tunnel.

Comme précédemment, la fonctionnalisation a été réalisée par greffage électrochimique. Pour cela, les molécules synthétisées sont les suivantes : la première est un dérivé d'EDOT-aniline (**16**) tandis que les monomères sont des EDOT-ester (**17** et **18**).



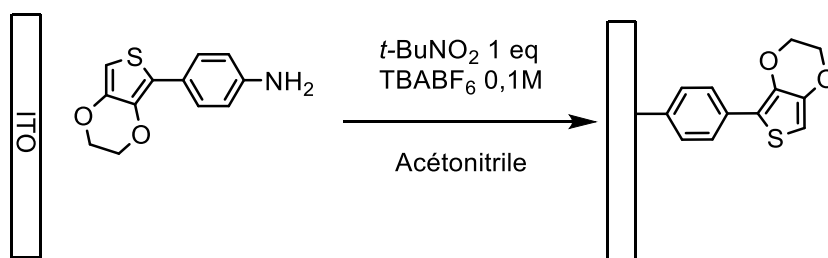
**Figure 4.1** : Structure du dérivé de l'EDOT-aniline (**16**), de l'EDOT-ester à chaîne longue (**17**) et à chaîne courte (**18**).

Le composé **16**, qui sert ici de référence, a été greffé sur une surface d'ITO puis a ensuite servi de support de polymérisation à la seconde molécule (Figure 4.3). Le voltampérogramme cyclique associé est visible en Figure 4.2 ci-après. Comme précédemment, le greffage électrochimique est basé sur la formation d'un cation de diazonium à partir d'une amine (voir Figure 1.6 ).

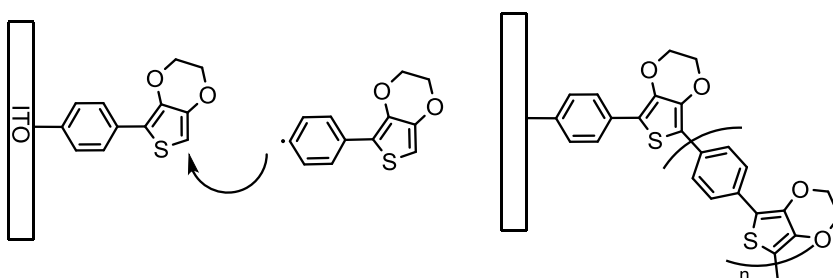


**Figure 4.2** : Voltampérogramme cyclique associé au greffage de **16** sur une surface d'ITO (électrode de travail), réalisé dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> et utilisant une électrode d'argent de référence.

Cette modélisation montre le cas idéal où chaque molécule aurait réagi avec la surface d'ITO. Cependant, puisque **16** possède un site réactionnel libre sur son thiophène, il est important de considérer le cas où des cations de diazonium auraient réagi avec celui-ci de manière à former un dimère, voir un oligomère comme cela est présenté à la Figure 4.4. Malheureusement, nous ne disposons que de peu de contrôle sur leur longueur, en effet, plus le processus de greffage va être long, plus celui-ci aura tendance à former des oligomères une fois la surface complètement recouverte. De même, une concentration en diazonium trop importante conduira très rapidement à la formation d'oligomères. Des mesures par XPS seraient envisageables afin de déterminer de manière qualitative une concentration de surface, ceci permettrait alors d'estimer une longueur moyenne des chaînes.

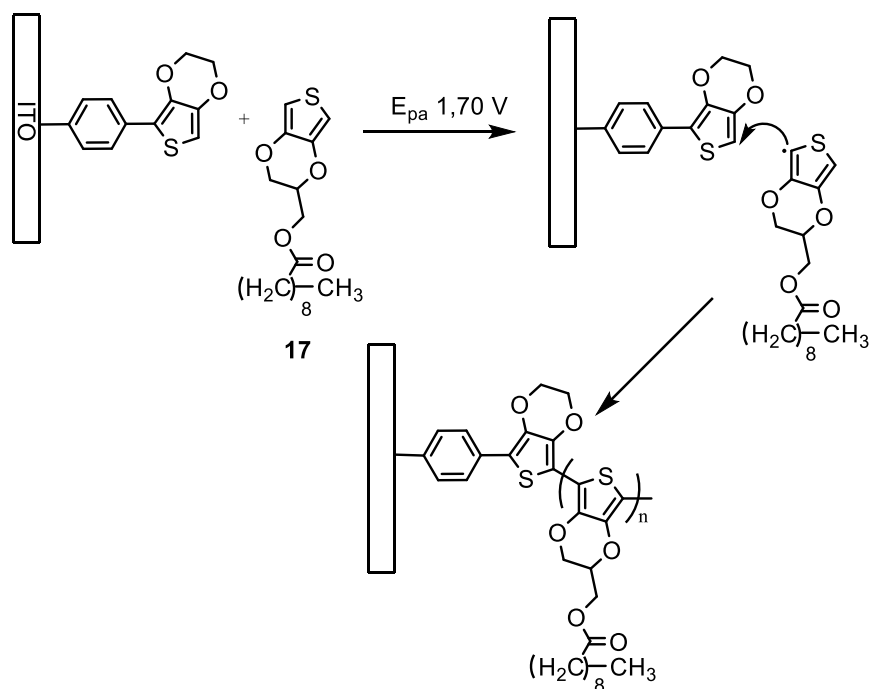


**Figure 4.3 :** Schéma réactionnel aboutissant au greffage de **16** sur une surface d'ITO.



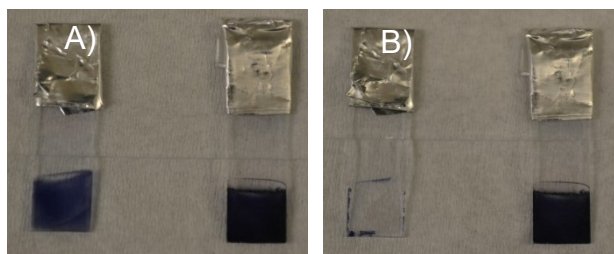
**Figure 4.4 :** Schéma de greffage électrochimique de **16** pouvant amener à la formation d'oligomères.

La polymérisation qui a suivi est réalisée par électrochimie oxydative du groupement thiophène tel qu'illustré en Figure 4.5. Afin de simplifier les schémas, le cas idéal où aucun oligomère n'est formé est considéré. La polymérisation se vérifie par l'évolution des courbes de voltampérométrie cyclique qui se déplacent progressivement vers des potentiels moins positifs à chaque cycle et par l'apparition d'une teinte bleutée à la surface de l'électrode.



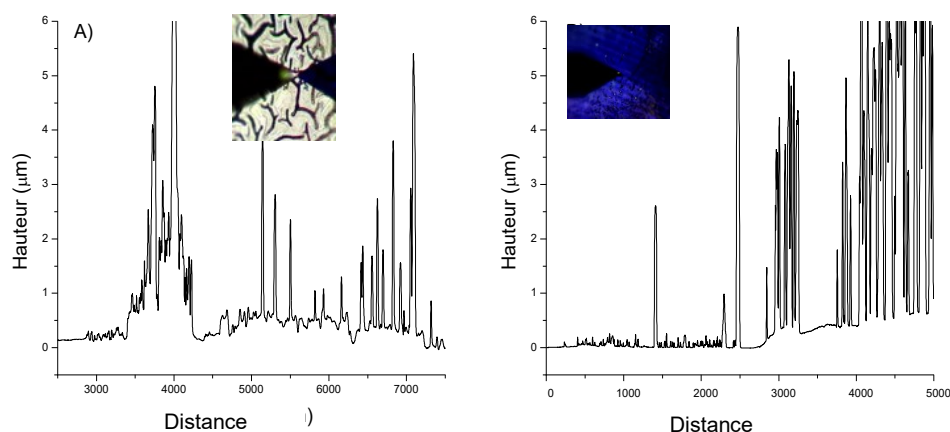
**Figure 4.5 :** Electropolymérisation de **17** sur une surface d'ITO fonctionnalisée avec **16**.

Les deux esters seront électropolymérisés dans des conditions expérimentales identiques : 6 cycles sont réalisés entre 0,8 et 1,8 V à une vitesse de 100 mV/s, puis un potentiel nul est appliqué pendant une minute afin de former le film de polymère. Deux échantillons témoins ont été réalisés ; le premier (1) est obtenu par électrodéposition de **17** sur une surface d'ITO simple, tandis que le second (2) est électropolymérisé sur la surface d'ITO fonctionnalisée à partir du monomère **16**. Afin de vérifier la nature covalente de la liaison formée, les deux échantillons sont rincés dans un mélange méthanol/eau (3 :1) puis soumis à un bain d'ultrasons dans cette même solution (Figure 4.6B). La chaîne aliphatique de **17** rend le polymère soluble dans un quelconque solvant. Ainsi, si ce dernier n'est que physisorbé ou adsorbé sur la surface d'ITO, un simple rinçage combiné à un bain aux ultrasons devrait suffire pour le délaminer. Comme attendu, l'échantillon **1** ne supporte pas le rinçage et la couche déposée est complètement délaminée, contrairement au second échantillon. Un troisième échantillon (3) sera réalisé par la suite, résultat de l'électrodéposition du monomère à chaîne courte **18** sur une surface d'ITO fonctionnalisée avec **16**. Là encore, celui-ci supportera les conditions de rinçage, montrant la nature covalente de la liaison formée.



**Figure 4.6** : Photographies des échantillons 1 et 2 avant (A) et après (B) rinçage dans une solution de méthanol et d'eau (3 : 1).

L'aspect de surface de ces deux derniers échantillons est caractérisé par profilométrie, dont le résultat est donné en Figure 4.7 ci-après.



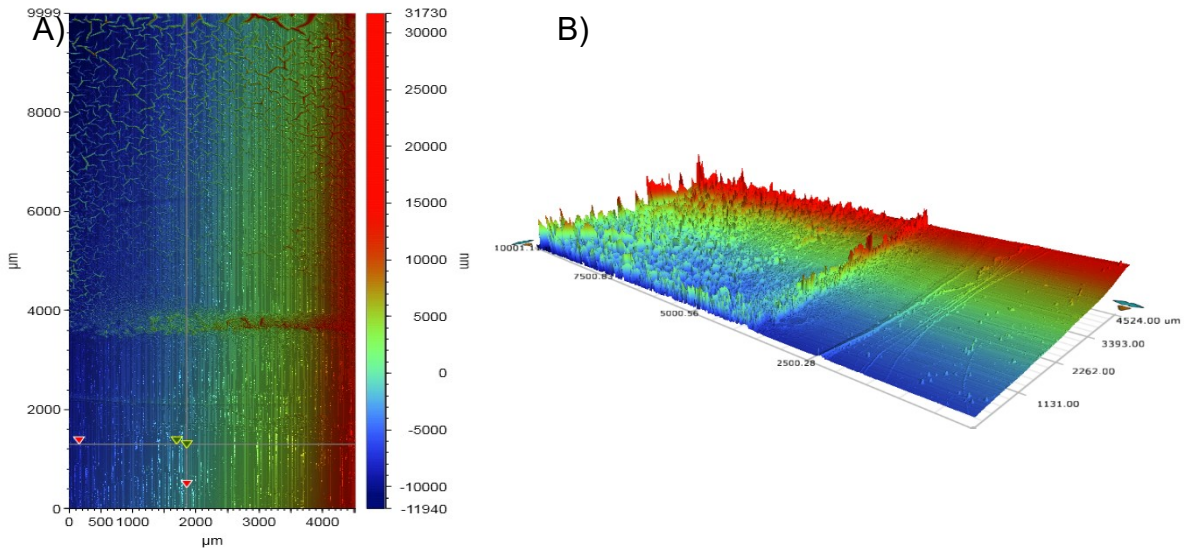
**Figure 4.7** : Profilométrie des échantillons 2 (A) et 3 (B) réalisés sur une longueur de 1 cm et 0,5 cm en 60 secondes respectivement. En encart est donné un aperçu de la morphologie du film telle que capté par la caméra du profilomètre.

Cette mesure donne une idée de l'épaisseur moyenne des films formés, de l'ordre de 800 nm pour l'échantillon 2 (Figure 4.7A) contre 1 300 nm pour l'échantillon 3 (Figure 4.7B), ainsi qu'un aperçu de leur morphologie respective. L'image en encart (Figure 4.7A) montre la présence de motifs à la surface de l'échantillon 2, dont l'impact est visible sur le profilogramme. En effet, celui-ci présente de nombreux « pics », fins et hauts, indiquant que ces motifs sont en reliefs sur la surface telles des fibres. L'échantillon 3 présente également de nombreux pics, plus fins et plus rapprochés



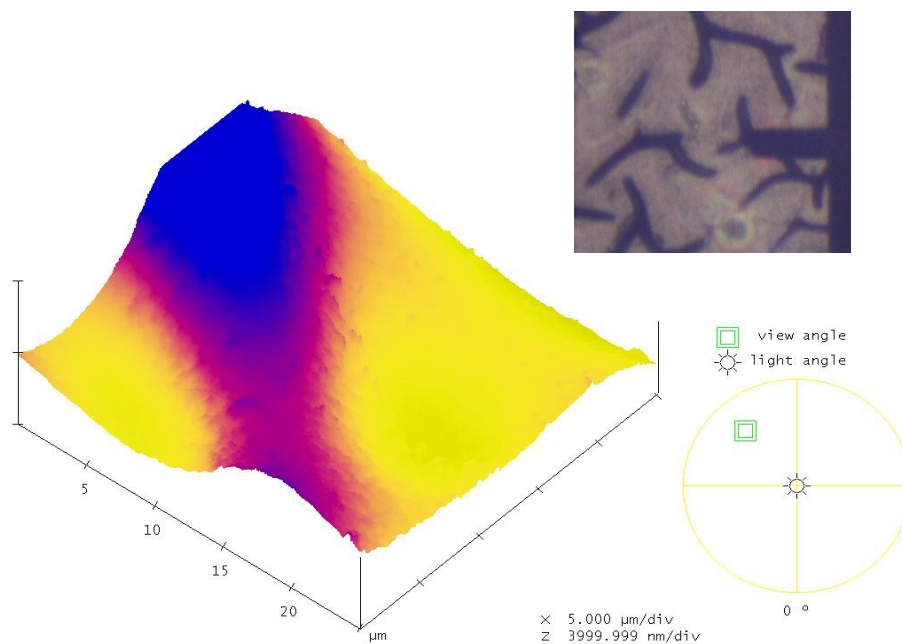
les uns des autres. L'encart lié à cet échantillon (Figure 4.7B) ne permet pas de discerner de quelconques motifs. Cela signifie donc que la présence de ceux-ci est due à la longueur de la chaîne carbonée de l'ester.

Afin d'obtenir un rendu plus « visuel », une cartographie 3D de l'échantillon 2 a été réalisée par profilométrie. Ceci est rendu possible par un balayage successif de l'échantillon dans le sens de sa longueur et répliqué sur sa largeur par un décalage de la pointe du profilomètre.

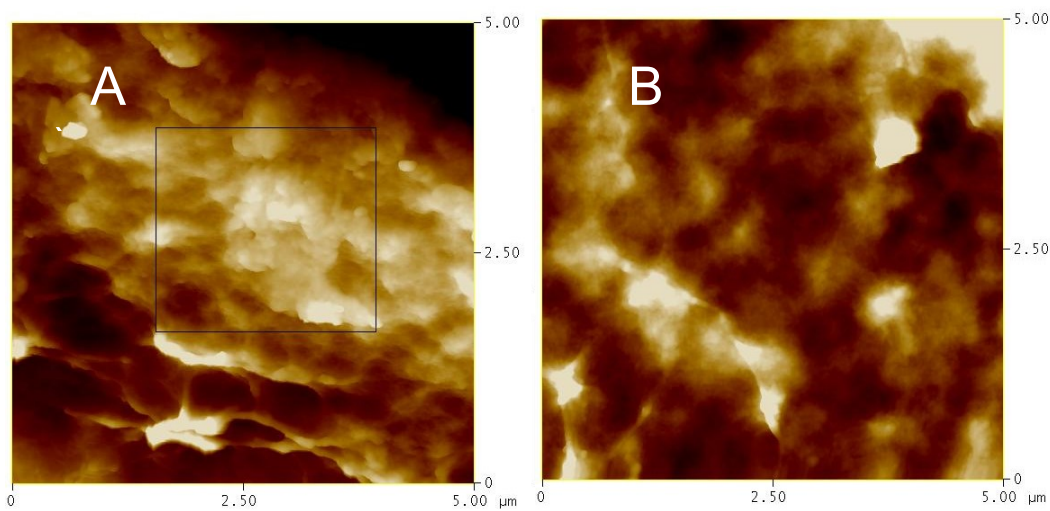


**Figure 4.8 :** Cartographie générée par une multitude de mesures de profilométrie combinées à un déplacement latéral de l'échantillon **2** sur une dimension de 1 cm par 4,5 mm en 2D (A), et 3D (B).

La cartographie 2D (Figure 4.8A) rend compte de la présence des fibres à la surface de l'échantillon, ce qui était moins évident à mettre en avant lors du simple scan. Quant à la cartographie 3D, elle donne une information qualitative de la rugosité générale de la surface. Afin de mettre en avant de manière plus concrète ce phénomène, des observations par AFM ont été effectuées sur ce même échantillon. Puisque celui-ci semble présenter deux aspects : un réseau de fibres disposées sur une surface plane, les observations ont été faites sur chacune des deux zones. La Figure 4.9 ci-dessous présente un rendu en trois dimensions d'une fibre ainsi qu'un aperçu général de l'échantillon capté par la caméra de l'AFM.



**Figure 4.9 :** Rendu en trois dimensions, généré après avoir cartographié la surface d’une fibre. En encart est donné un aperçu général de l’échantillon capté par la caméra de l’AFM.

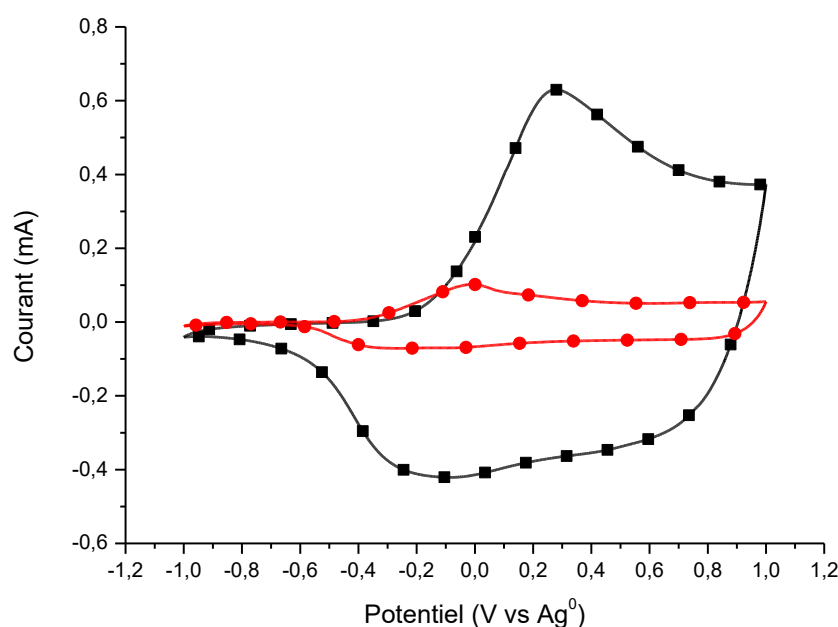


**Figure 4.10 :** Etude de l’aspect de surface par AFM de la fibre (A) et de la zone plane (B).

Ceci corrobore donc les observations faites en profilométrie et confirme également que l’on est bien en présence d’une morphologie fibreuse, formée grâce aux longues chaînes carbonées présentes

sur la molécule. Des mesures de section ont montrés que l'on était en présence d'une structure dont les diamètres variaient entre 2,5 et 5  $\mu\text{m}$ . La rugosité entre les deux zones énoncées précédemment a également été étudiée (Figure 4.10 **Error! Reference source not found.**). Les analyses donnent un RMS de 138,8 nm pour la fibre contre seulement 56,8 nm pour la zone plane. Ainsi, la fibre, due à sa courbure présente une aspérité de surface plus importante que le reste de l'échantillon.

Les deux films de polymères sont finalement caractérisés par voltampérométrie cyclique (Figure 4.11).



**Figure 4.11** : Voltampérogrammes cycliques des échantillons 2 (●) et 3 (■) enregistrés dans une solution de dichlorométhane contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> et à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Les travaux effectués dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence l'électropolymérisation de deux composés sur des surfaces d'ITO fonctionnalisées. Celles-ci ont permis la formation d'un lien covalent entre la surface d'ITO et le polymère considéré en lieu et place d'une simple adsorption physique lorsque la surface n'est pas fonctionnalisée. Les films ainsi obtenus sont donc naturellement résistant au délaminage et permettent leurs emplois dans des conditions plus

drastiques. Les deux monomères à l'origine des films ont mené à l'obtention de deux morphologies bien distinctes. En effet, un des films présente des motifs à sa surface tandis que l'autre exhibe uniquement une rugosité assez élevée. Cette particularité est due à la différence de longueur de la chaîne carbonée entre les deux monomères. Ainsi, le monomère présentant la chaîne la plus longue produit le film à motifs. Ceux-ci résultent des différents arrangements liés aux contraintes stériques et  $\pi$ -stacking. Des mesures par AFM ont permis d'étudier ces motifs et de caractériser leur forme ainsi que leur rugosité.

### 4.3 Conclusion

Un tel concept ouvre la voie à de nouvelles opportunités de fonctionnalisation d'électrodes. En effet, un dépôt de polymère conducteur sur une électrode peut aisément trouver des applications en tant que capteur ; recouvert d'un polymère biocompatible, un tel dispositif pourrait être utilisé dans des domaines comme l'agroalimentaire ou le médical. De plus, cette technique profite de la versatilité procurée par le greffage électrochimique de dérivés de diazoniums, ce qui permet d'étudier une très large gamme de monomères et de décupler les possibilités de fonctionnalisation.

Enfin, la résistance au délaminage provoquée par la formation d'un lien covalent entre le polymère et l'électrode permet d'envisager une fonctionnalisation post-polymérisation du film. Ainsi, l'échantillon présentant le polymère à chaînes longues pourrait se voir modifier par le biais d'une trans-estérification avec du méthanol dans le but d'obtenir une morphologie similaire à celle observée avec l'échantillon à chaînes courtes. Par conséquent, ceci permettrait de développer de nouvelles stratégies en vue de former des motifs plus complexes sur une électrode, dont les propriétés pourraient s'en voir modifiées.

## 4.4 Synthèses

### 4-(2,3-Dihydrothiéno[3,4-*b*]-1,4-dioxin-5-yl)-benzenamine (16)

L'obtention de cette molécule passe par la synthèse de son intermédiaire, le 5-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxine. Celui-ci est obtenu en faisant réagir de l'EDOT (6.02 mmol), du iodo-4-nitrobenzène (1 eq, 1,50 g), du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7,11 mmol, 1,18 g) et du palladium tétrakis-triphénylphosphine (10 mol%, 630 mg) dans du DMF anhydre (30 mL) sous atmosphère inerte et à 65 °C pendant 24h. Le mélange est extrait avec du dichlorométhane, rincé trois fois avec une solution de saumure saturée et séché sur MgSO<sub>4</sub> puis filtré. Le produit est purifié par colonne automatique. Eluent : hexane/acétate d'éthyle : 9:1. Celui-ci prend la forme d'une poudre jaunâtre. Ce composé (50 mg) est ensuite réduit par ajout d'hydrazine (37 eq ; 0,22 mL) et de palladium sur charbon à 10% (2,02 mg) dans du THF anhydre (5 mL). Le mélange est agité pendant 4h à 65 °C et sous atmosphère inerte. Il est ensuite filtré sur célite et évaporé avant d'être dissout dans du dichlorométhane et lavé trois fois à l'eau distillée et séchée avec du MgSO<sub>4</sub>. Le produit est une poudre blanche. Le rendement est quantitatif. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7,43-7,41 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar), 6,68-6,66 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H, Ar) 6,23 (s, 1H, Ar), 4,73 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4,28-4,23 (d, *J* = 6,8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 145,9, 143,3, 141,6, 140,3, 125,9, 124,4, 114,7, 101,5, 65,6, 64,7 ppm. MS (m/z) : calculé pour (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S)H<sup>+</sup>: 233,0526 g/mol, obtenu : 233,0581 g/mol.

## Chapitre 5. Conclusion générale

Le greffage électrochimique est une technique de fonctionnalisation d'électrode de plus en plus utilisée. Sa versatilité et le contrôle des couches formées sont responsables de sa popularité croissante. Utilisée avec des molécules dérivées de diazonium, cette technique profite des avantages qu'elles offrent : une synthèse simple et à haut rendement, des conditions expérimentales moins contraignantes que les autres techniques de greffage électrochimique et enfin, leur greffage ne rompt pas la conduction des électrons entre l'électrode et la couche de matériau formée. Ces avantages, combinés à des stratégies de synthèses tels que l'utilisation de groupements fonctionnels ou protecteurs, ouvrent la voie à des fonctionnalisations post-greffage, multipliant par conséquent le champ des possibilités procurées par le greffage électrochimique.

Une de ces stratégies de synthèse a permis la formation d'une liaison azométhine entre deux molécules, in situ. Cette liaison azométhine ( $C=N$ ), formée à partir d'une amine et d'un aldéhyde est isoélectronique de son homologue alcène :  $C=C$ . Celle-ci offre l'avantage d'une synthèse plus simple, en une étape, dont le produit secondaire formé est de l'eau. En outre, elle ne requiert pas l'emploi de catalyseurs complexes et chers et l'étape de purification est grandement facilitée car dans la majorité des cas, seul un rinçage avec le solvant de synthèse ou une précipitation dans l'eau suffisent pour purifier la molécule. Mise à part les intérêts liés à leur synthèse, les molécules disposant d'une liaison azométhine permettent d'exploiter sa réversibilité afin de développer de nouveaux matériaux intelligents. Une des applications de la liaison azométhine est de rendre possible la substitution d'un de ses deux constituants par un troisième, de manière à modifier les propriétés (ex. optique, électronique et physique) de la molécule.

Le premier chapitre a été dédié à l'étude des propriétés électroniques et spectroscopiques de dérivés de triphénylaminés, dont trois possédaient des liaisons azométhines. Le choix de travailler avec des triphénylaminés tient de ses propriétés électroniques particulières, qui expliquent également l'intérêt croissant pour ces molécules dans les domaines de l'électronique organique comme les OLEDs et les OPVs. Une quinzaine de dérivés ont été synthétisés par le biais de réactions simples dont les rendements sont bons voire élevés ( $>70\%$ ). Les principales réactions mises en jeu ont été des bromations, des réactions de Vilsmeier-Haack et des couplages de Suzuki-Miyaura. Différents états d'oxydation et de réduction de ces composés ont été mis en avant par le biais de mesures par voltampérométrie cyclique. Parmi eux, certains ont présentés plusieurs états

d'oxydation et/ou de réduction, alors que d'autres n'existaient que sous la forme d'un seul de ces deux états. Cette étude électrochimique a permis de mettre en avant l'influence du caractère électro-donneur ou électro-accepteur sur les états électrochimiques. Ceux-ci se retrouvent déplacés vers les potentiels plus positifs lorsque le composé présente un caractère électro-donneur. Les études spectroscopiques qui ont suivies ont montrés que la plus part de ces composés absorbaient à des longueurs d'ondes différentes de leur état neutre lorsque qu'ils étaient oxydés ou réduits. Cette particularité étant à l'origine des dispositifs électrochromiques, des mesures de cycles on fait suite afin de déterminer si ces derniers pouvaient être employés dans la fabrication d'un tel dispositif.

Dans un second chapitre, le greffage électrochimique d'un dérivé d'acétal a permis de fonctionnaliser une surface d'ITO. Une fois hydrolysés, les acétals présents à la surface deviennent des aldéhydes et offrent ainsi une opportunité de former des liaisons azométhine en présence de fonctions amines. Cette particularité a été exploitée afin des réaliser des échanges multiples successifs. Un premier concept faisant intervenir des étapes d'hydrolyse de manière à défaire les liaisons azométhines avant de créer de nouvelles a été mis au point. Un suivi par électrochimie des espèces formées a été effectué, suivis par des mesures de ToF-SIMS et de XPS. Ces techniques ont confirmé la formation des azométhines ainsi que leur hydrolyse. Avant de développer un second concept excluant la nécessité de l'hydrolyse, l'étude par RMN des réactions d'échanges dynamiques entre les trois molécules considérées a été effectuée. Si certaines se produisent spontanément (**2s** vers **3s** ; Figure 3.2), d'autres nécessitent l'ajout de catalyseur comme c'est le cas notamment lors de l'échange entre **2s** vers **1s**.

Ainsi, il a été possible de remplacer un groupement fonctionnel par un autre in situ par simple immersion de la surface d'ITO fonctionnalisée dans une solution de dichlorométhane contenant l'amine à lier. Entre 2 et 24 h sont nécessaire afin d'obtenir un échange optimal selon la réactivité de l'espèce à lier. Là encore, la formation successive des espèces a été confirmée par électrochimie, ToF-SIMS et XPS. La réalisation d'un cycle complet, par l'intermédiaire de 3 échanges successifs a démontré la faisabilité d'un tel concept. De futurs travaux sont encore nécessaires afin d'améliorer le concept. L'idée d'un échange entre molécules rendu perpétuel est attrayant et pourrait ouvrir la voie à de nombreuses applications.

Finalement, le troisième chapitre de ce mémoire a été consacré à la polymérisation électrochimique d'un dérivé de EDOT sur une électrode à base d'ITO. Un phényle-EDOT été

greffé électrochimiquement à la surface de l'électrode en ITO par la formation d'un dérivé diazonium intermédiaire. Cette fonctionnalisation a permis d'offrir un site réactionnel à la surface de l'électrode. Lors de l'électropolymérisation qui a suivi, le polymère a pu se lier de manière covalente à l'électrode grâce à ce site réactionnel, au lieu d'être simplement physisorbé à sa surface. Le polymère ainsi formé a résisté à un lavage avec une solution d'eau et de méthanol ainsi qu'à un bain d'ultrasons immergé dans cette même solution. À l'inverse, un échantillon témoin physisorbé sur une surface d'ITO s'est totalement délaminé dans les mêmes conditions.

Deux polymères ont par conséquent été électropolymérisés, dont la structure n'est différentiable que par la longueur de leur chaîne carbonée. Le film obtenu à partir du monomère à longue chaîne présente des motifs à sa surface qui ont été caractérisés par profilométrie puis par AFM. Il en résulte l'observation de « fibres » disposées sur une surface uniforme. À l'inverse, le film formé à partir du monomère à chaînes courtes ne montre qu'une surface dépourvue de motifs. Ainsi il a été montré que la formation de ces fibres était due à un arrangement des longues chaînes carbonées.

Les travaux présentés dans ce mémoire montrent d'une part la viabilité de l'utilisation des triphénylamines dans des dispositifs électrochromiques et la gamme de couleur qu'il est possible d'obtenir par leur fonctionnalisation. D'autre part, une preuve de concept d'un échange dynamique multiple a été apportée grâce à l'immobilisation d'un des deux substituants. Cette méthode ouvre ainsi la voie à de futures expérimentations avec des structures plus complexes décuplant par conséquent les possibilités de moduler les propriétés finales d'une électrode. L'emploi de dérivés de triphénylamines associé à cette stratégie pourrait permettre, par exemple, de développer une nouvelle génération de dispositifs électrochromiques, dont la couleur serait dictée par les molécules formées lors de l'échange dynamique. Finalement, une méthode de formation d'un film de polymère lié de façon covalente à son substrat a été mise en avant. Celle-ci fait appel à une électrode fonctionnalisée par une molécule offrant au polymère un point d'ancrage.



## Chapitre 6. Annexes

### 6.1 Spectres RMN

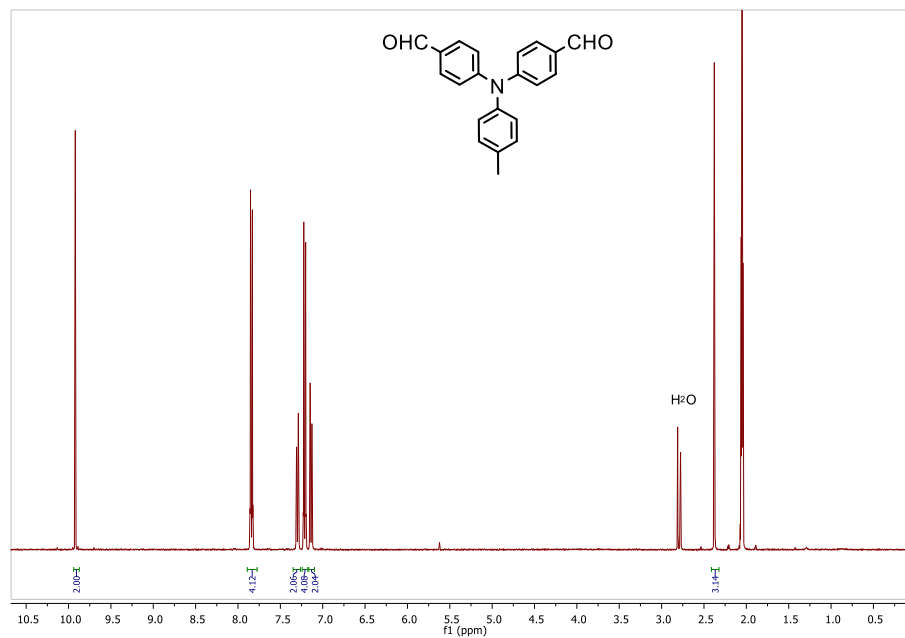


Figure 6.1 : RMN  $^1\text{H}$  400 MHz de **3** dans d'acétone deutérée.

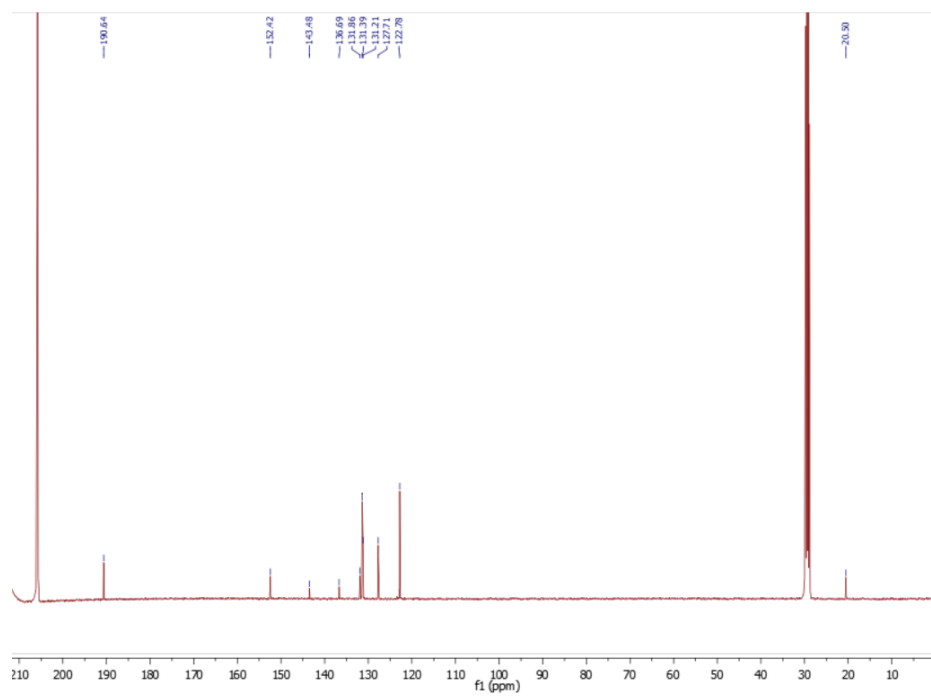
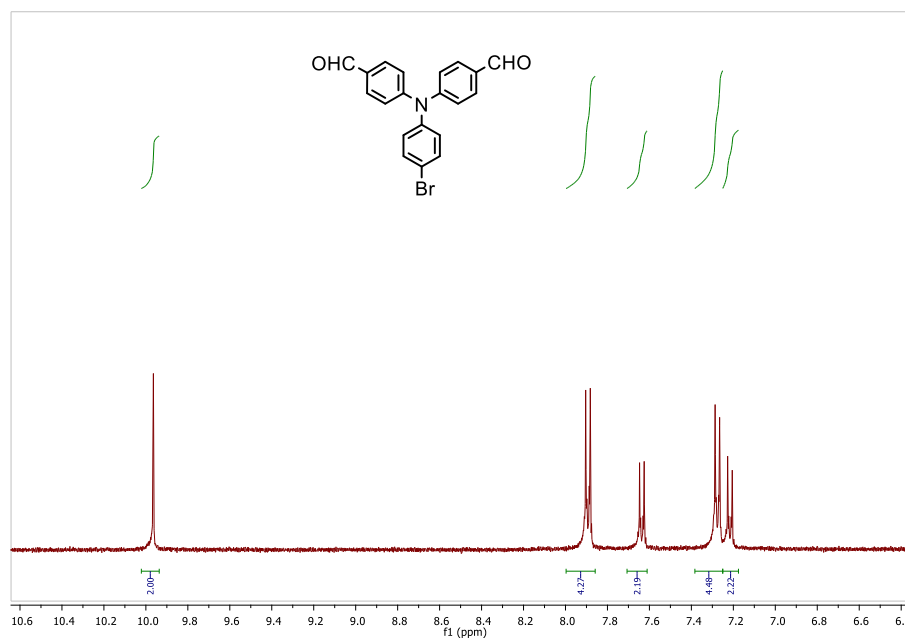
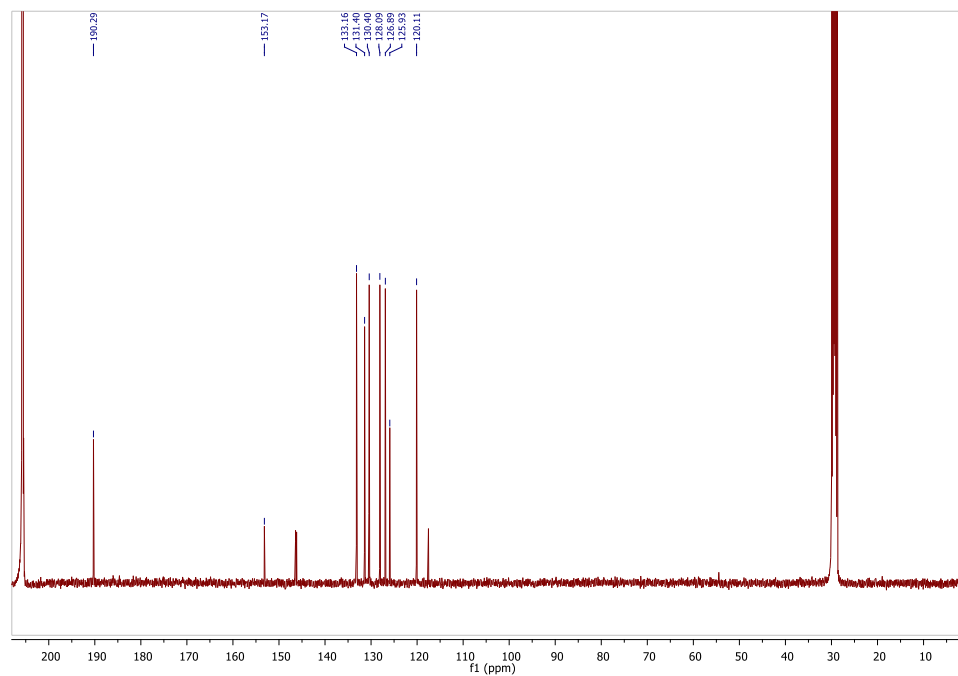


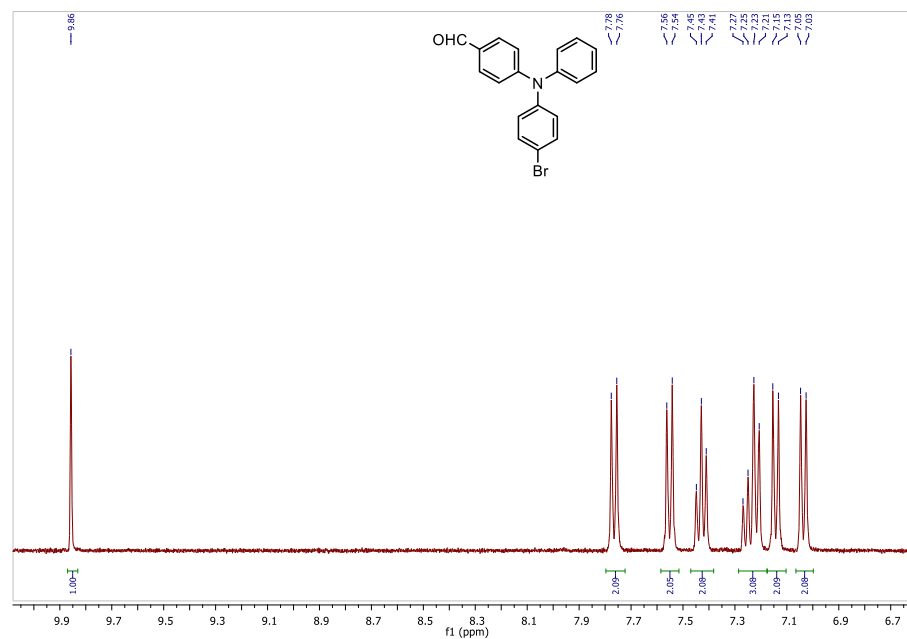
Figure 6.2 : RMN  $^{13}\text{C}$  100 MHz de **3** dans de l'acétone deutérée.



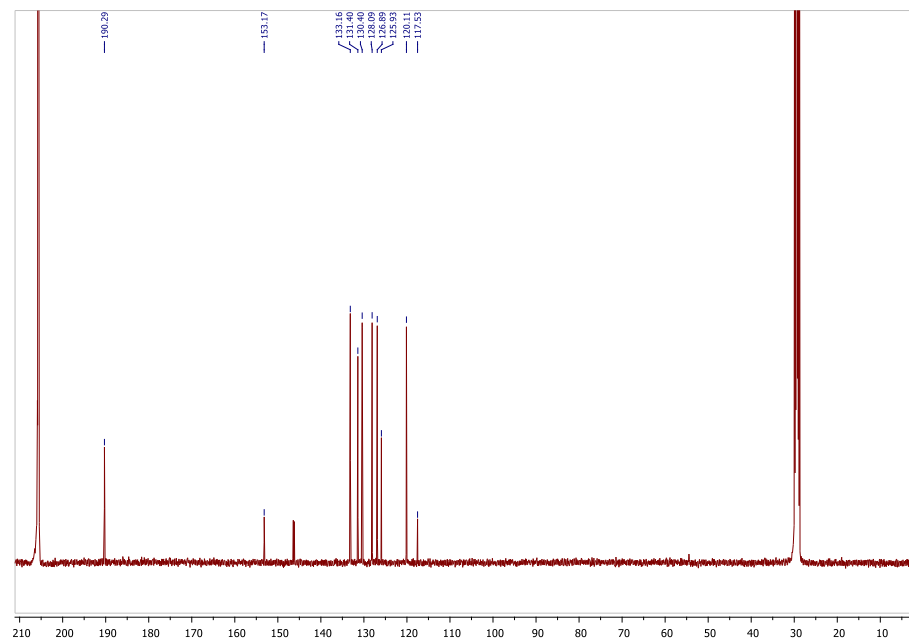
**Figure 6.3** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **4** dans de l'acétone deutérée.



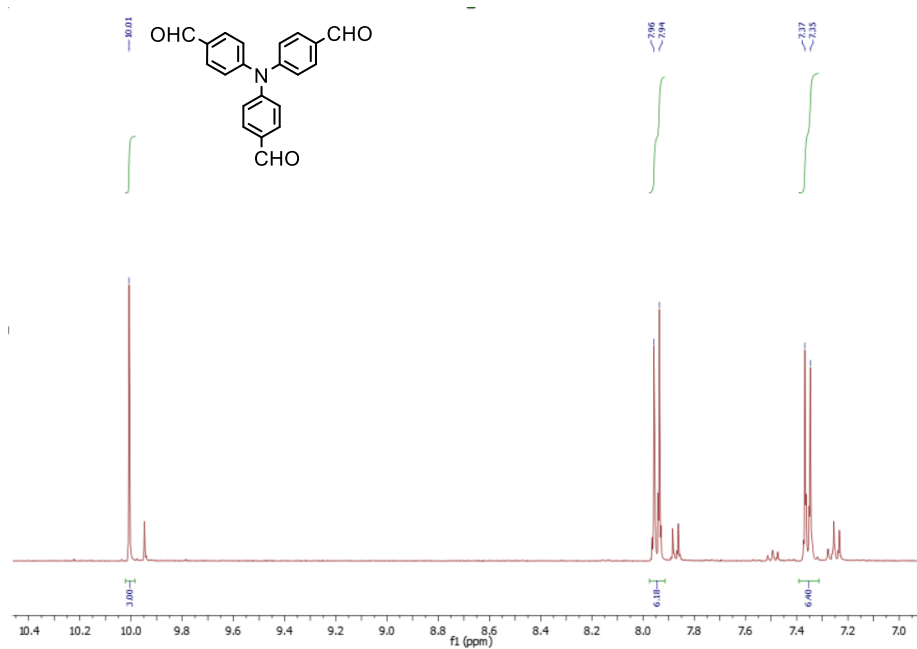
**Figure 6.4** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **4** dans du chloroforme deutérée.



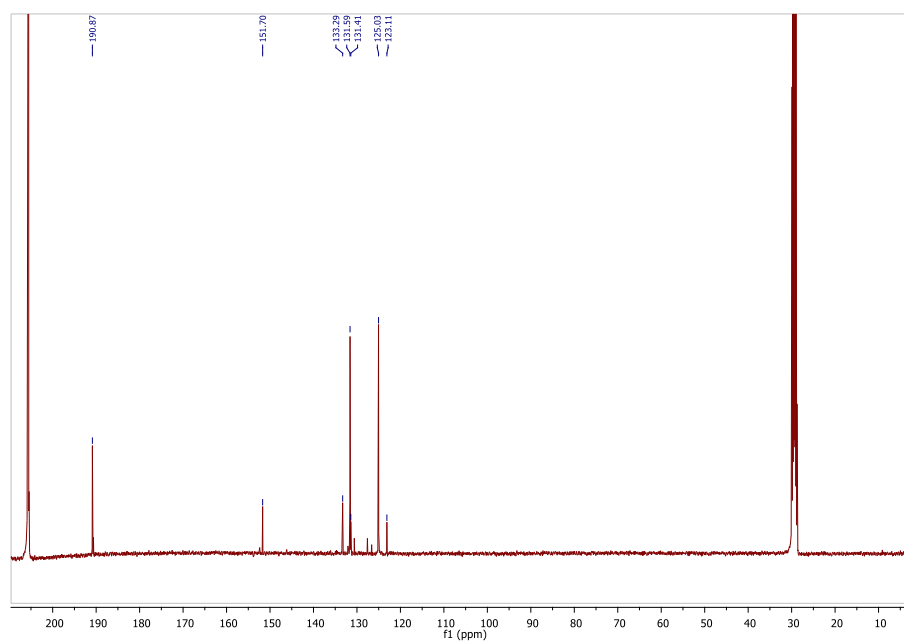
**Figure 6.5** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **5** dans de l'acétone deutéré.



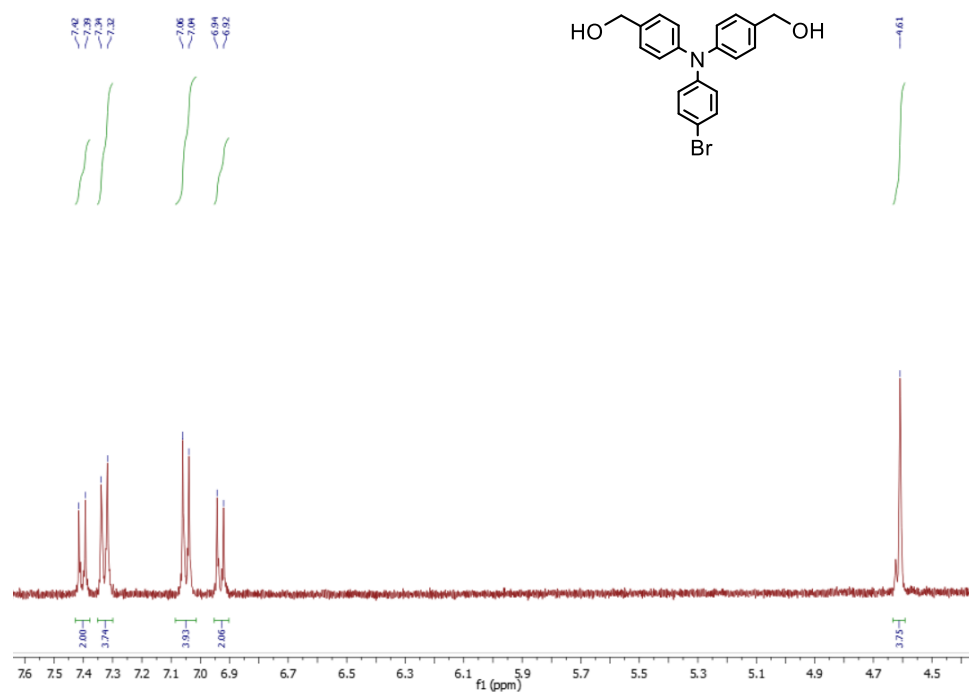
**Figure 6.6** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **5** dans de l'acétone deutéré.



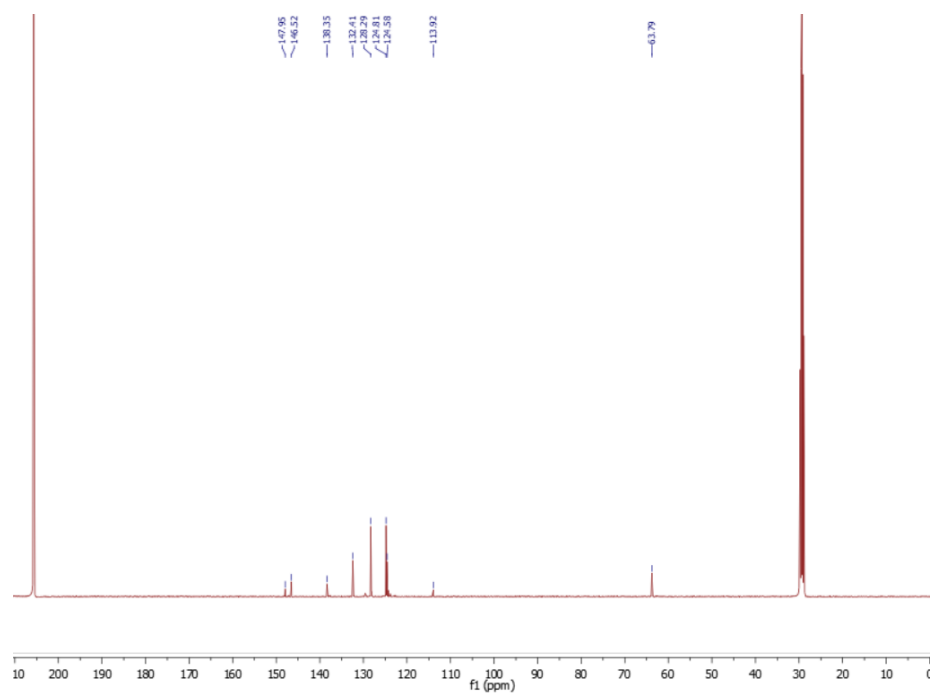
**Figure 6.7** : RMN  $^1\text{H}$  400 MHz de **6** dans de l'acétone deutéré avec impuretés mineures.



**Figure 6.8** : RMN  $^{13}\text{C}$  100 MHz de **6** dans de l'acétone deutéré avec impuretés mineures.



**Figure 6.9** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **7** dans de l'acétone deutéré.



**Figure 6.10** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **7** dans de l'acétone deutéré.

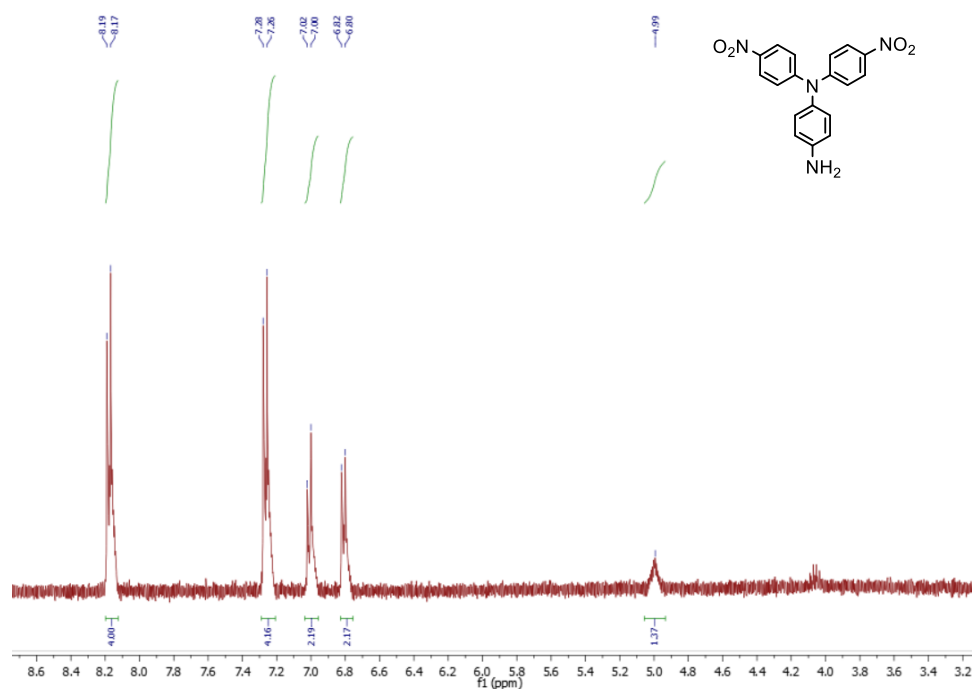


Figure 6.11 : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **8** dans de l'acétone deutéré.

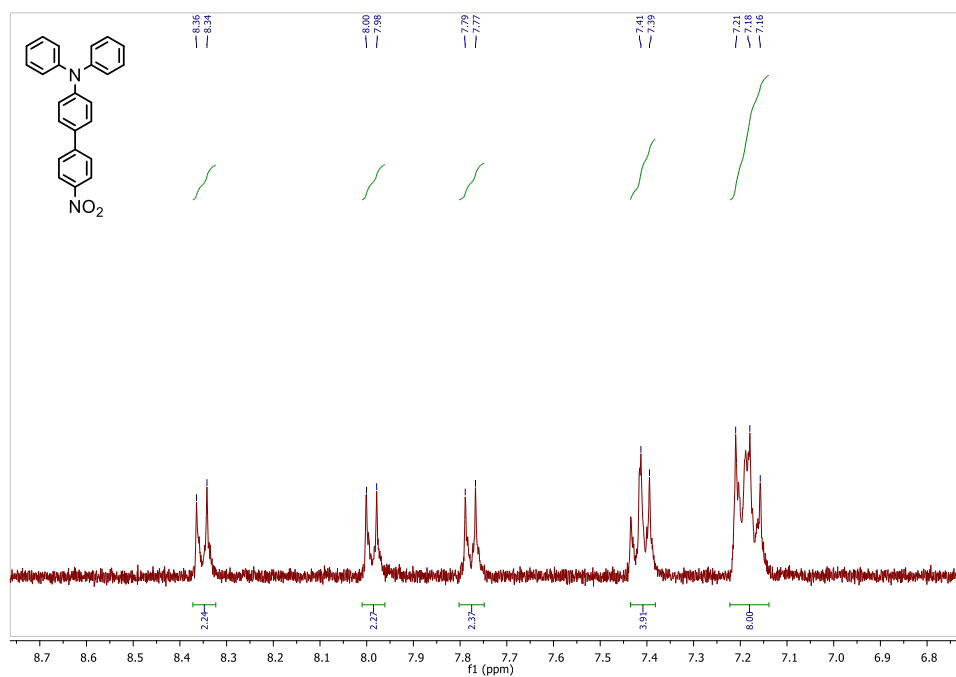
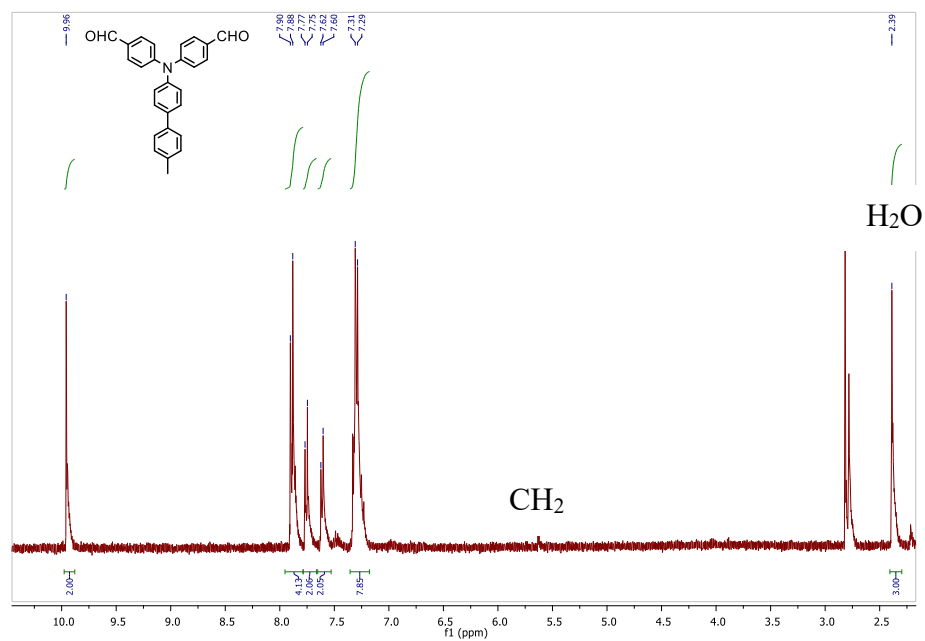
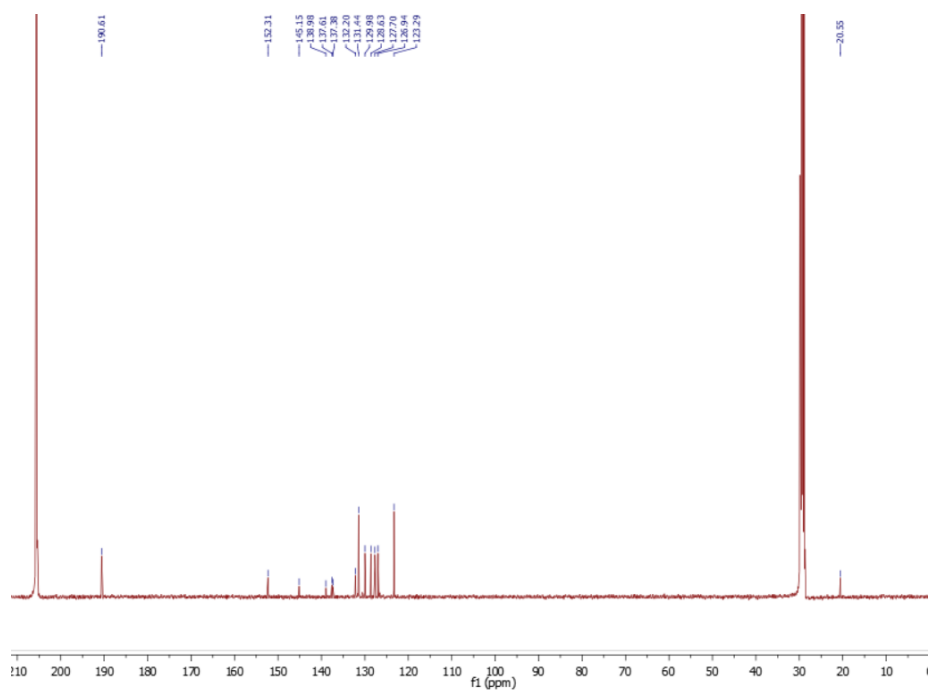


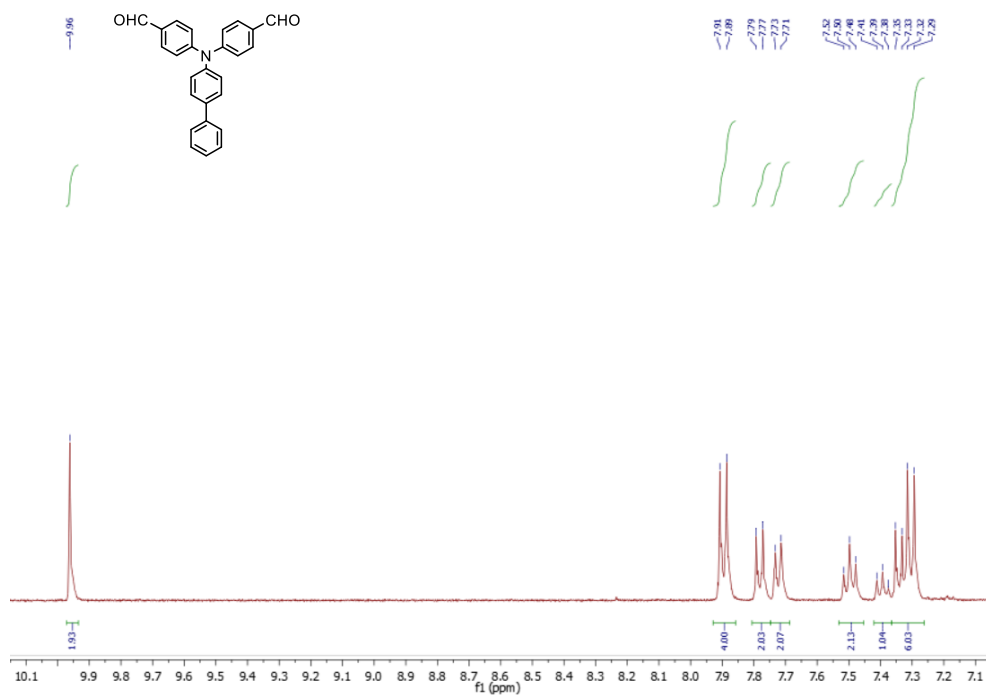
Figure 6.12 : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **9** dans de l'acétone deutéré.



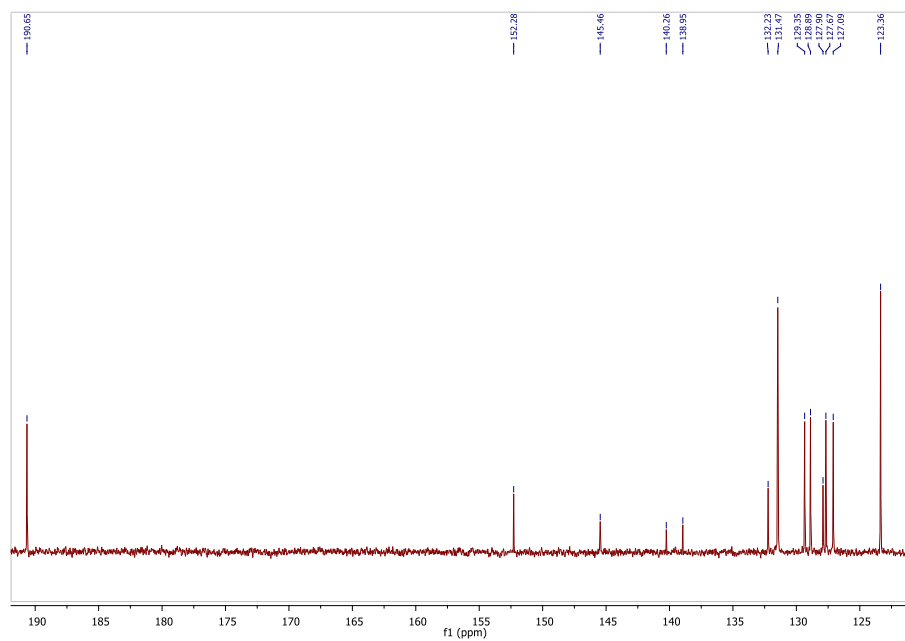
**Figure 6.13** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **10** dans de l'acétone deutéré.



**Figure 6.14** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **10** dans de l'acétone deutéré.

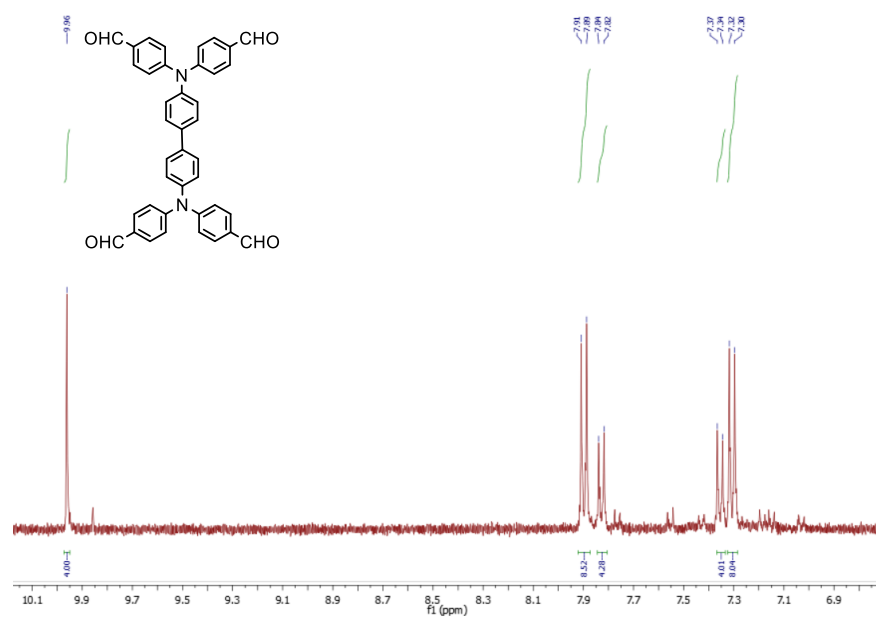


**Figure 6.15** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **11** dans de l'acétone deutérée.

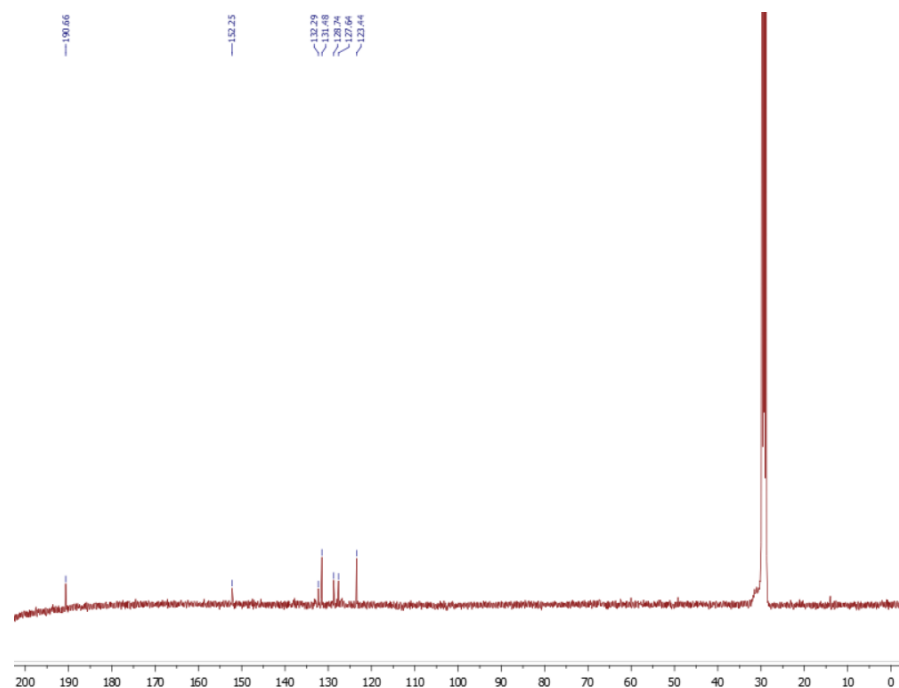


**Figure 6.16** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de composé **11** dans de l'acétone deutérée.

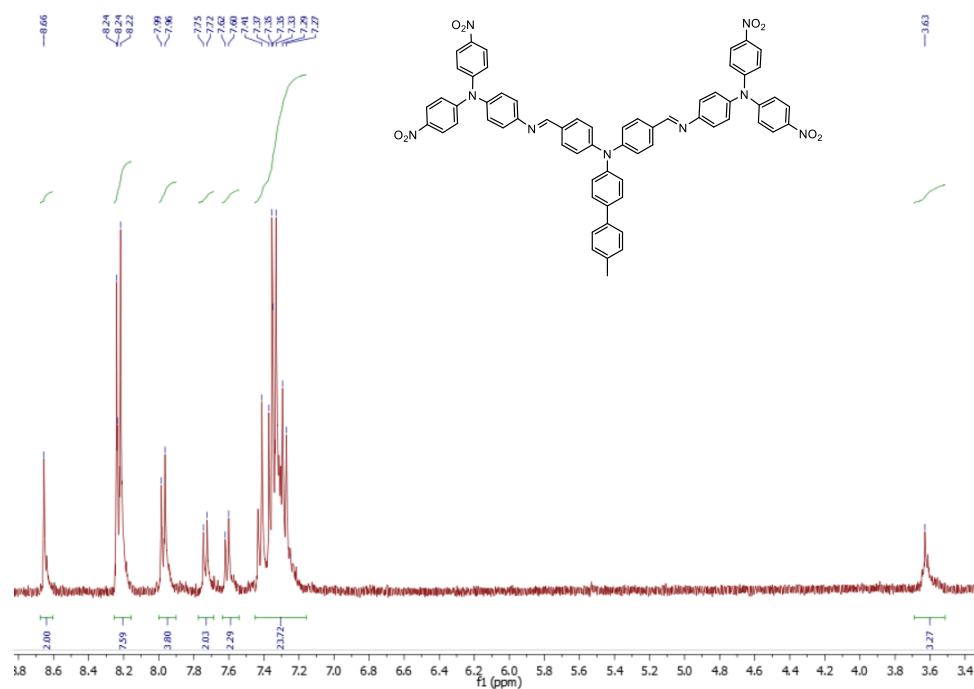




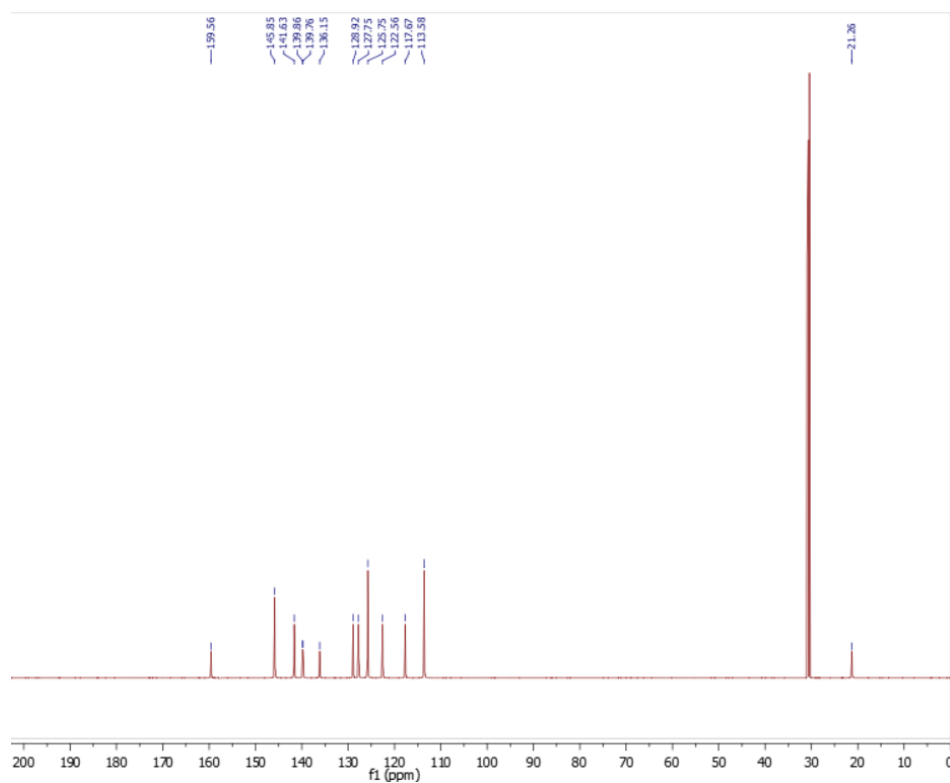
**Figure 6.17** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **12** dans de l'acétone deutéré.



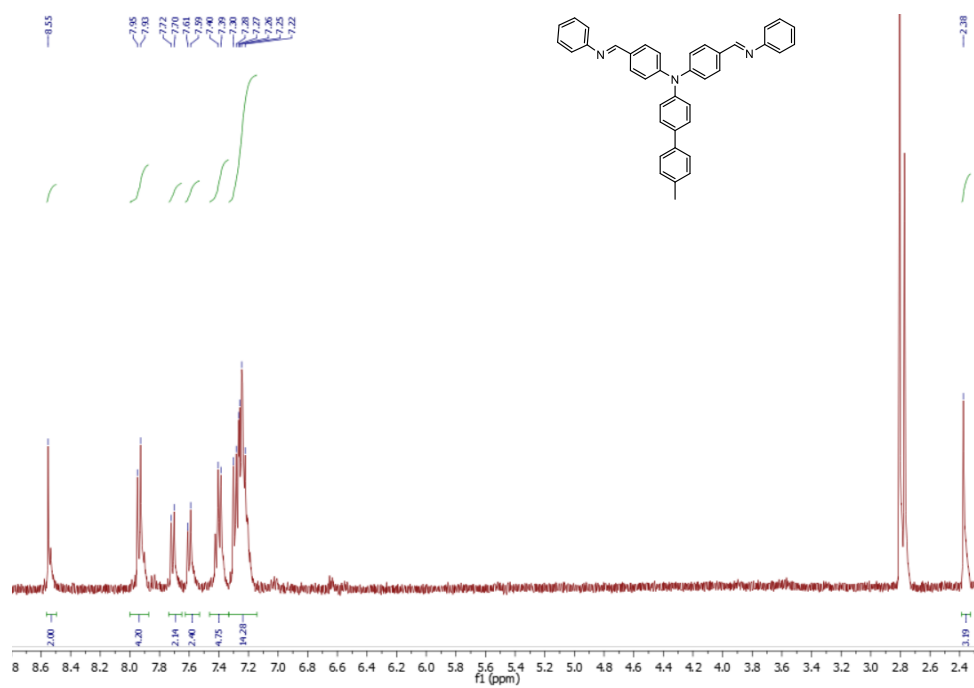
**Figure 6.18** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **12** dans de l'acétone deutéré.



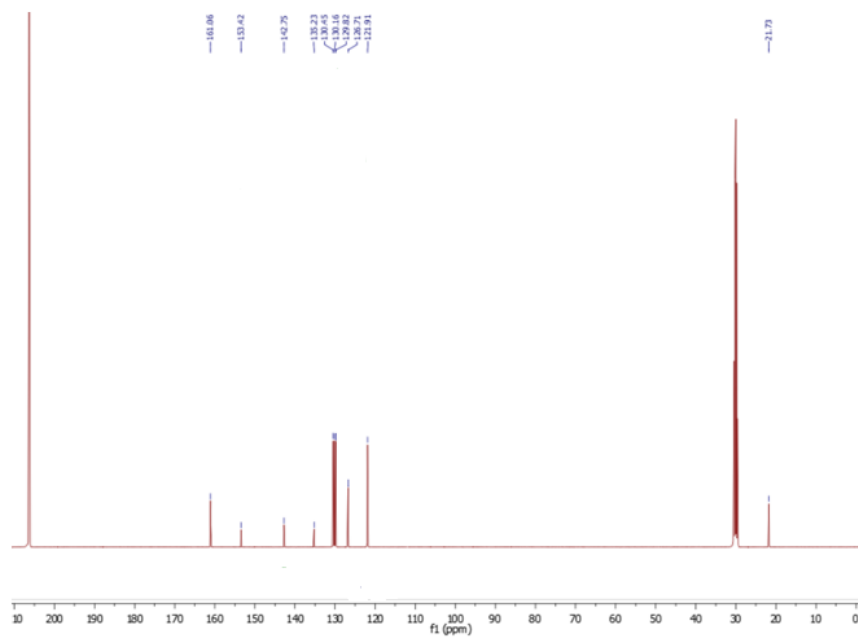
**Figure 6.19** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **13** dans de l'acétone deutérée.



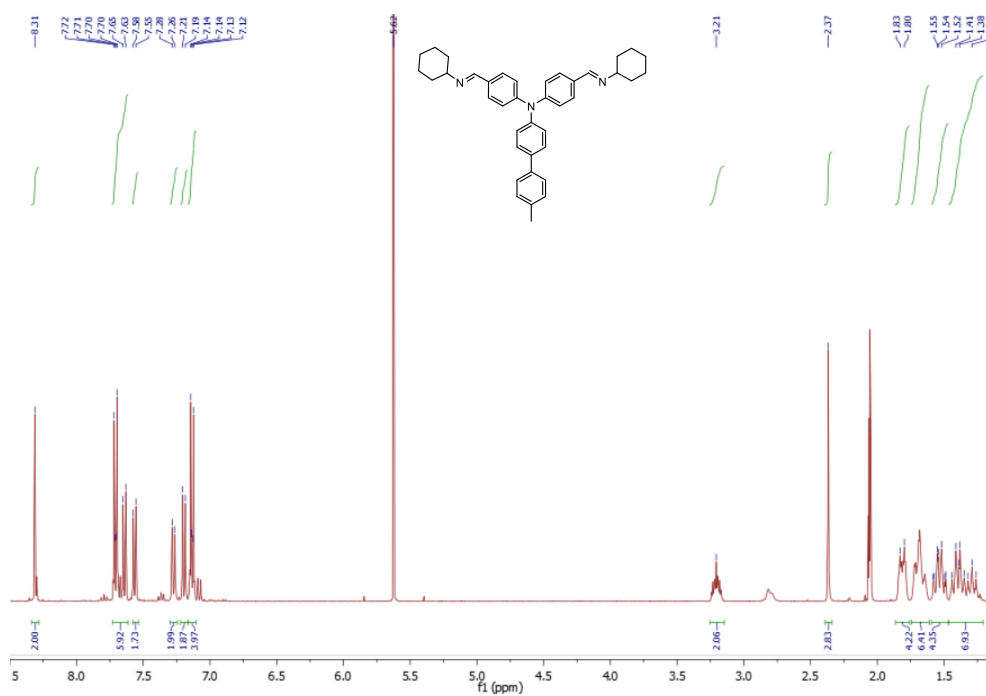
**Figure 6.20**: RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **13** dans de l'acétone deutérée.



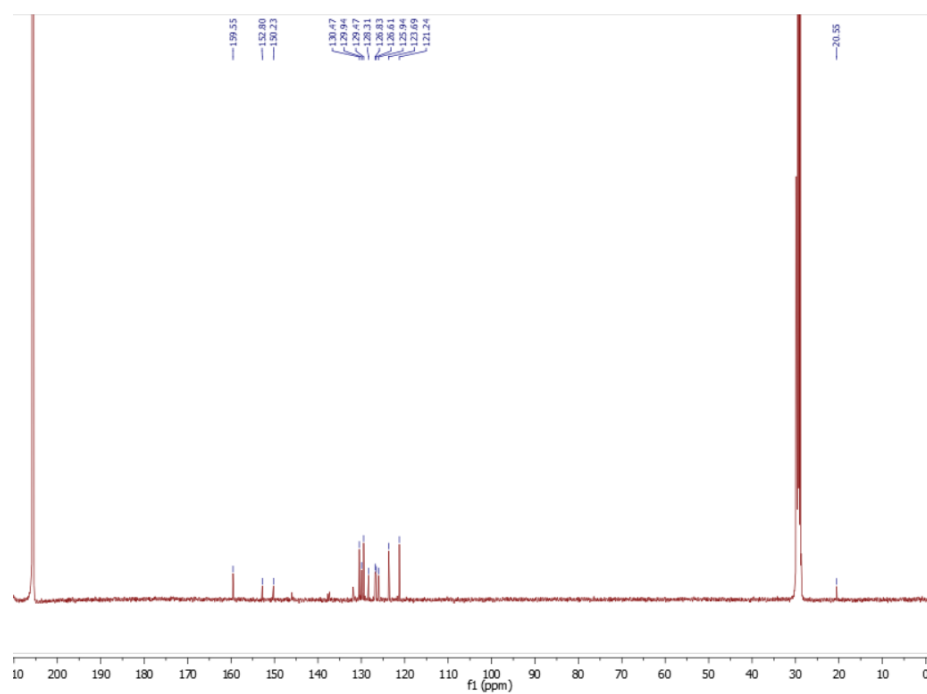
**Figure 6.21:** RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **14** dans de l'acétone deutéré.



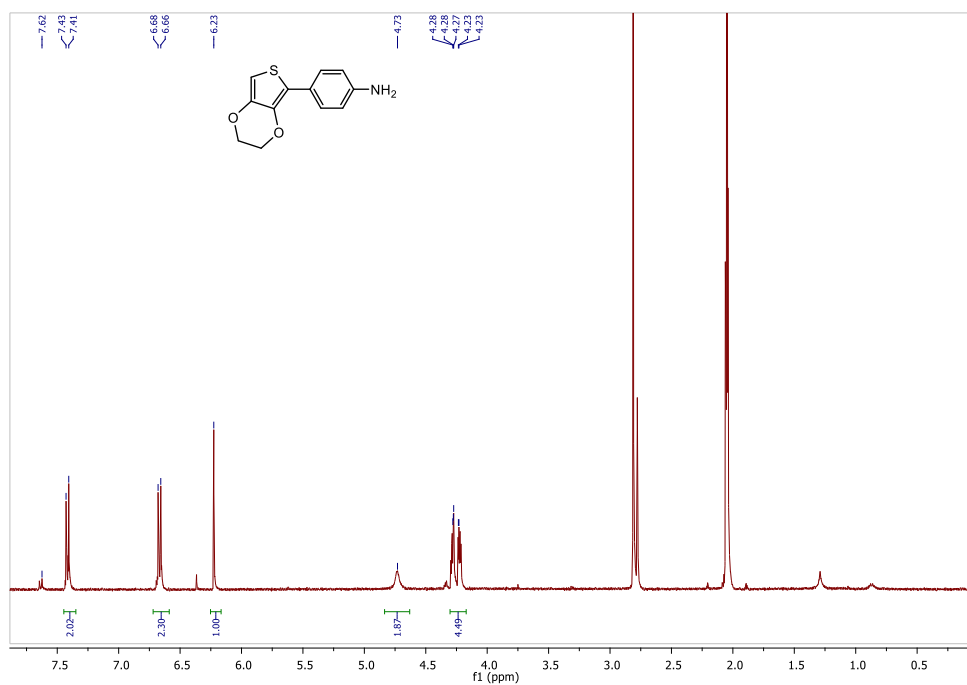
**Figure 6.22 :** RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **14** dans de l'acétone deutéré.



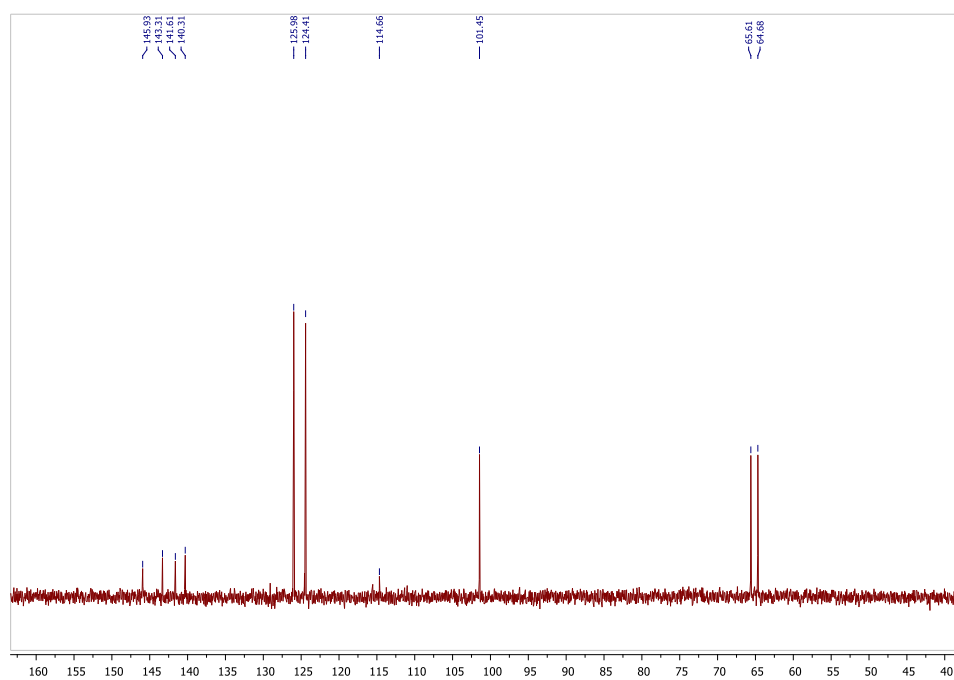
**Figure 6.23** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz du composé **15** dans de l'acétone deutéré.



**Figure 6.24** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz du composé **15** avec impuretés dans de l'acétone deutéré.

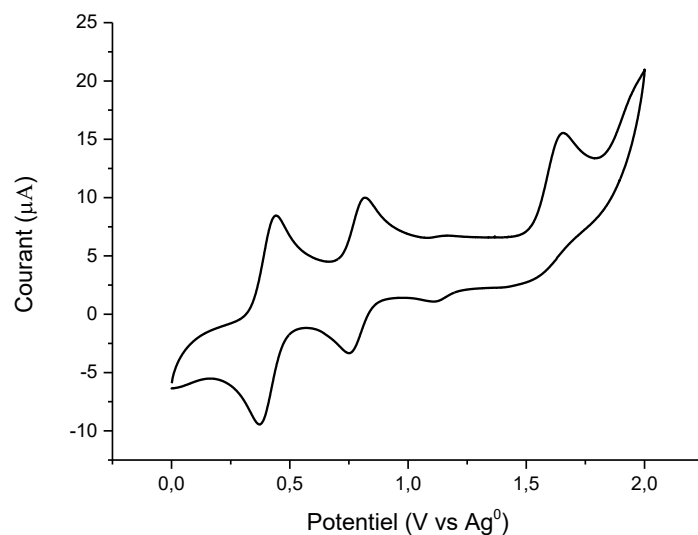


**Figure 6.25** : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz de **16** dans de l'acétone deutéré.

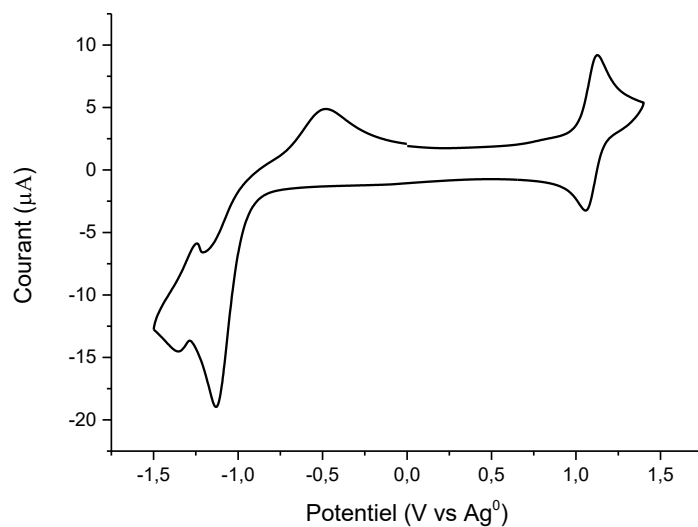


**Figure 6.26** : RMN <sup>13</sup>C 100 MHz de **16** avec impuretés dans de l'acétone deutéré.

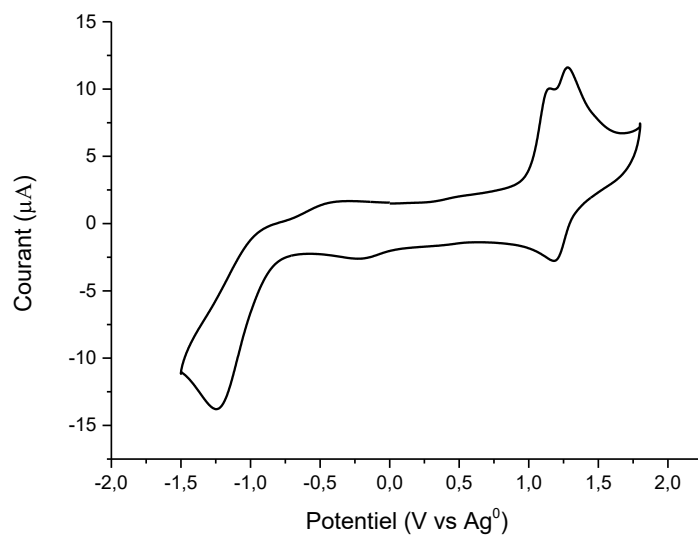
## 6.2 Voltampérométrie cyclique



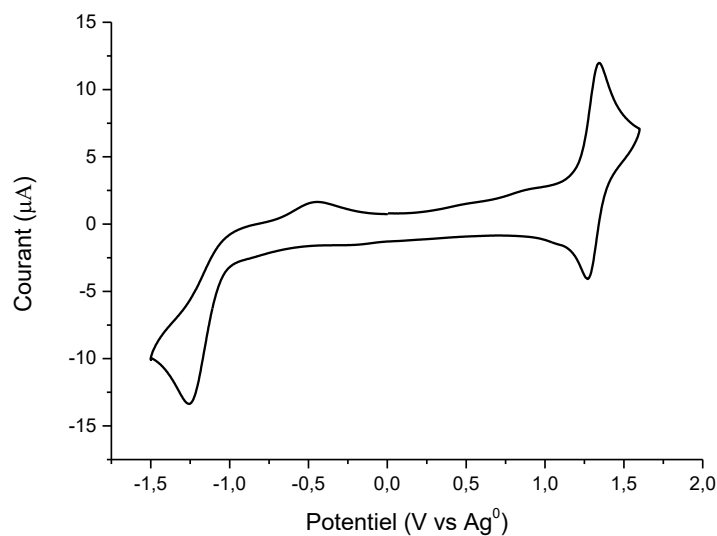
**Figure 6.27 :** Voltampérogramme cyclique de **1** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



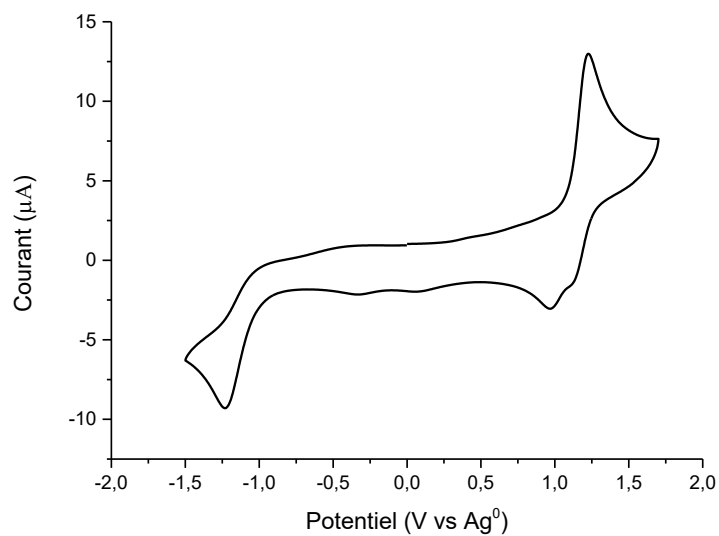
**Figure 6.28 :** Voltampérogramme cyclique de **2** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



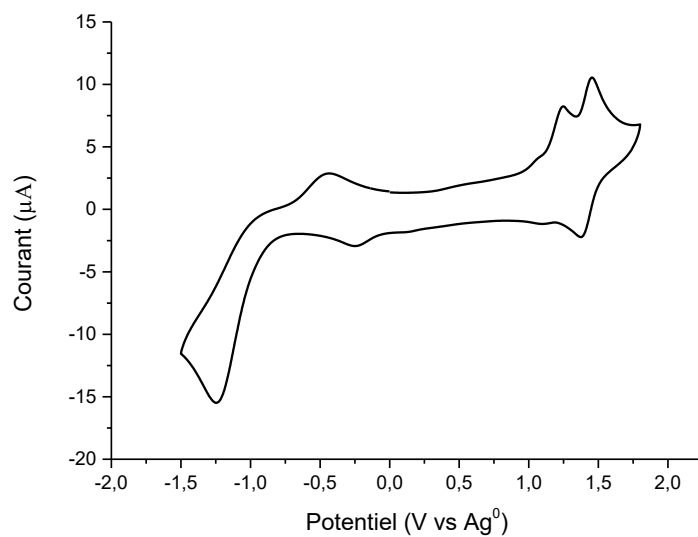
**Figure 6.29** : Voltampérogramme cyclique de **3** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



**Figure 6.30** : Voltampérogramme cyclique de **4** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.

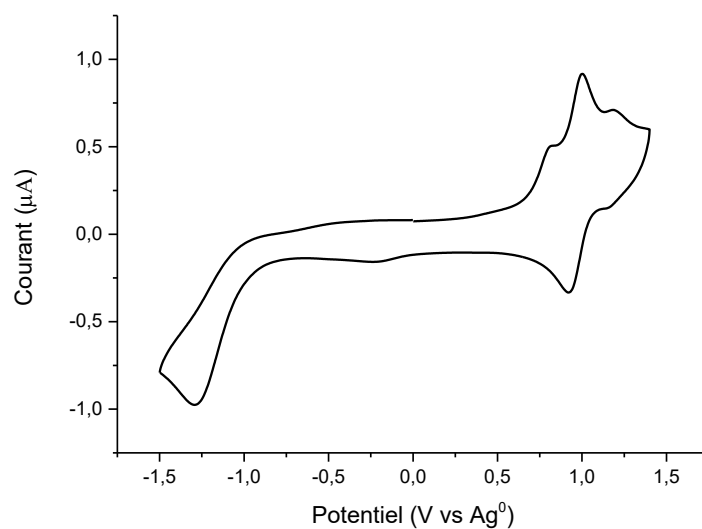


**Figure 6.31:** Voltampérogramme cyclique de **5** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.

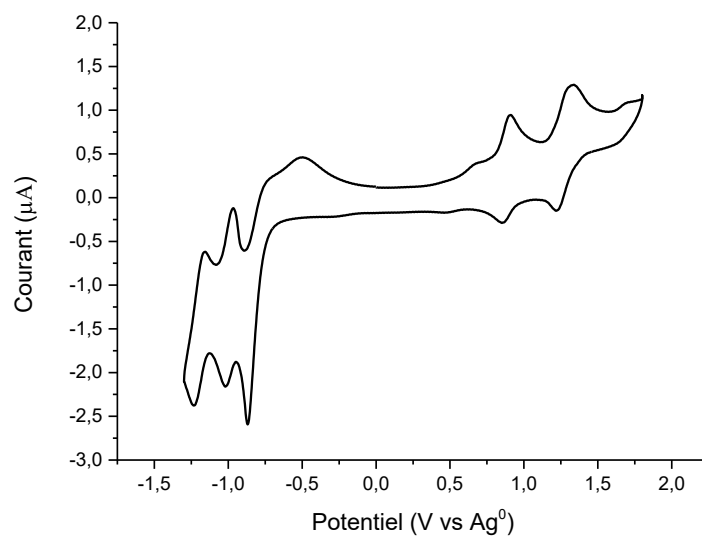


**Figure 6.32 :** Voltampérogramme cyclique de **6** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.

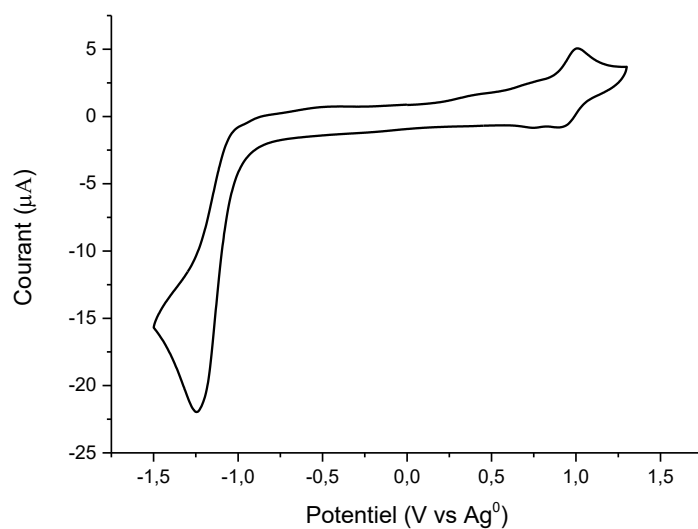




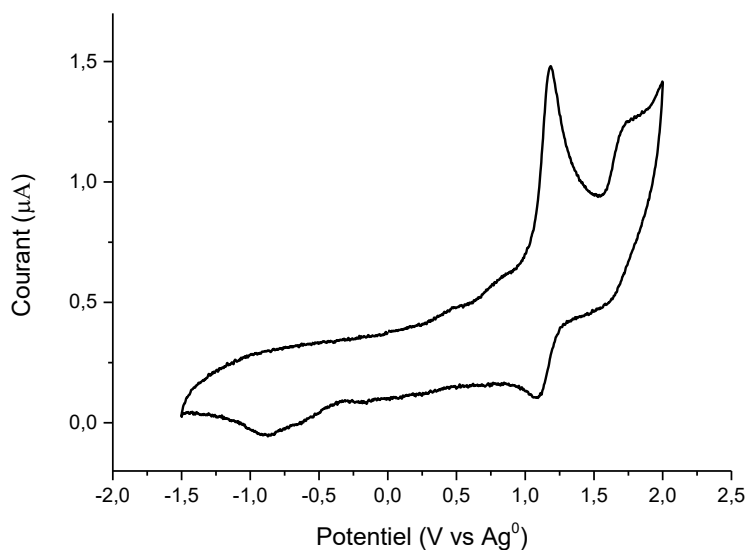
**Figure 6.33** : Voltampérogramme cyclique de **7** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



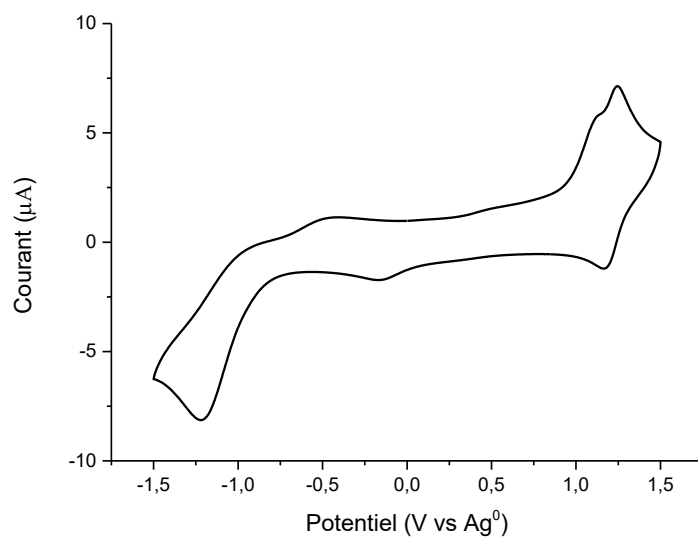
**Figure 6.34** : Voltampérogramme cyclique de **8** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



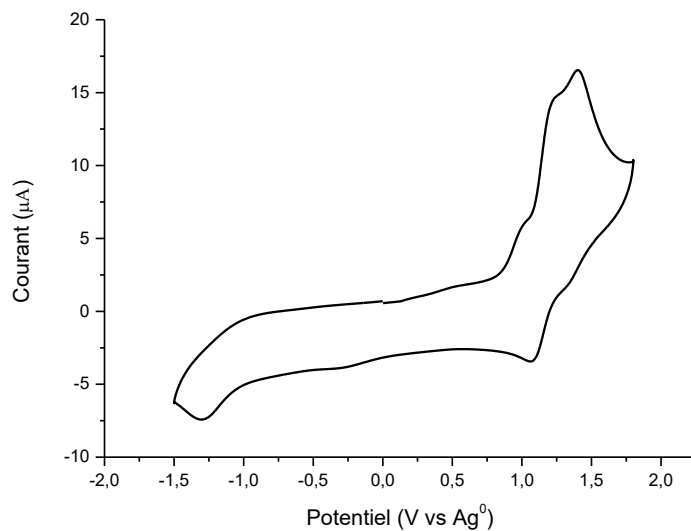
**Figure 6.35** : Voltampérogramme cyclique de **9** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



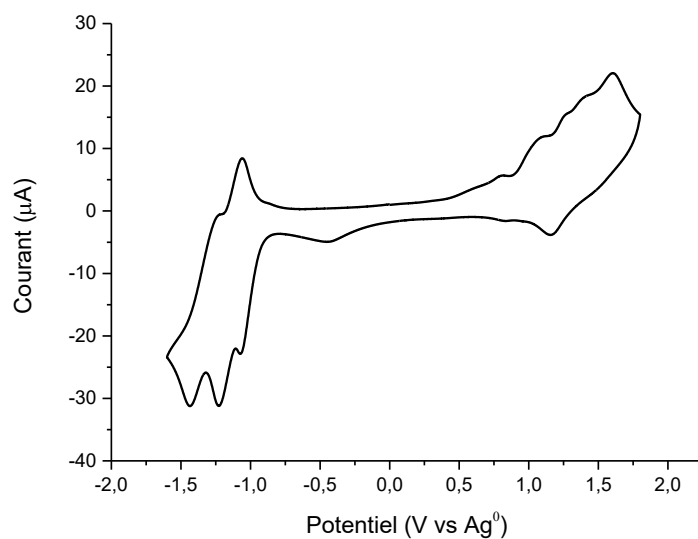
**Figure 6.36** : Voltampérogramme cyclique de **10** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



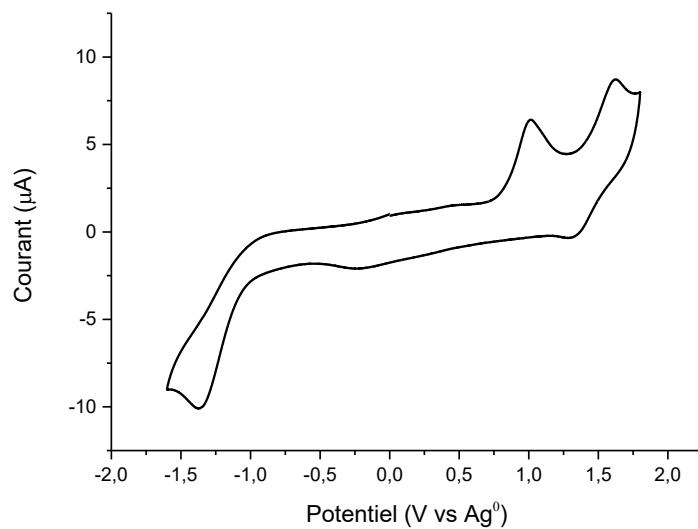
**Figure 6.37** : Voltampérogramme cyclique de **11** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de  $\text{TBAPF}_6$  utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



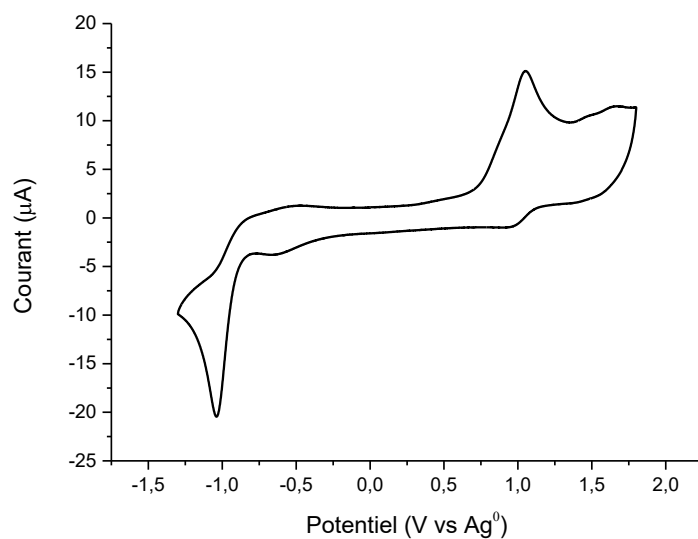
**Figure 6.38** : Voltampérogramme cyclique de **12** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de  $\text{TBAPF}_6$  utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.



**Figure 6.39** : Voltampérogramme cyclique de **13** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.

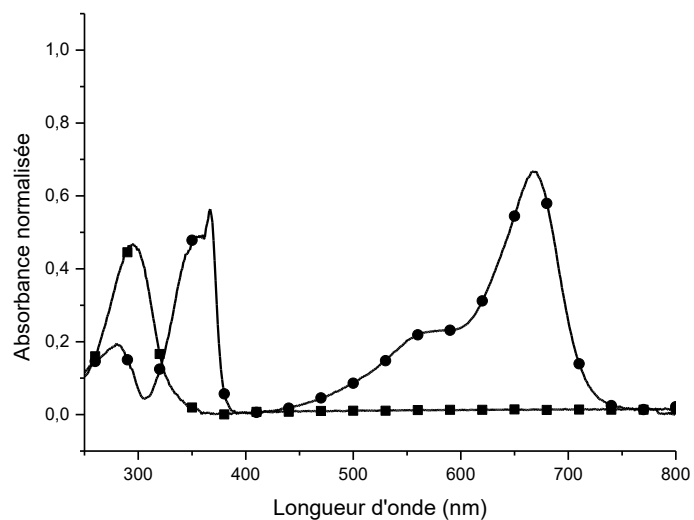


**Figure 6.40** : Voltampérogramme cyclique de **14** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.

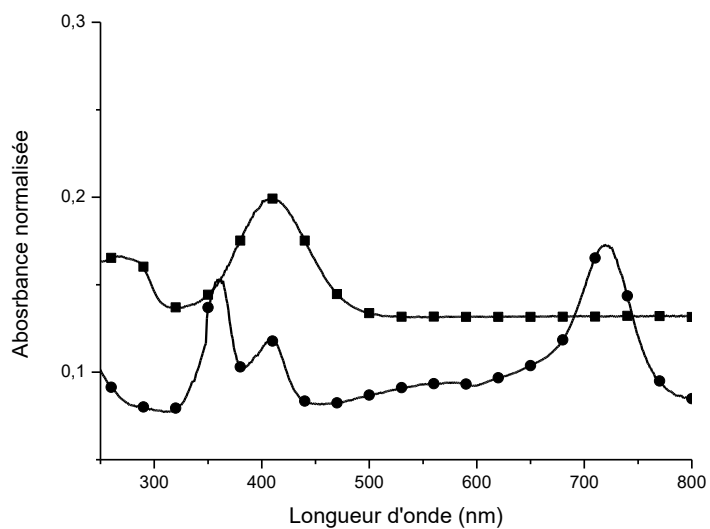


**Figure 6.41** : Voltampérogramme cyclique de **15** dans une solution d'acétonitrile dégazée contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> utilisant une électrode en argent comme référence et en platine comme électrode de travail.

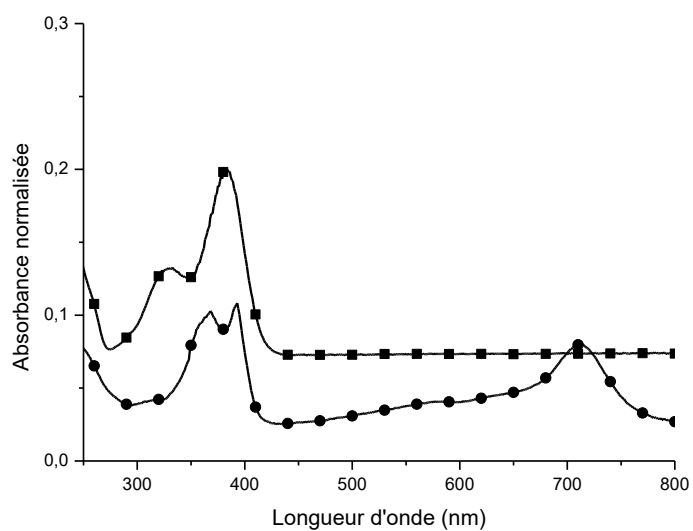
### 6.3 Spectres d'absorption



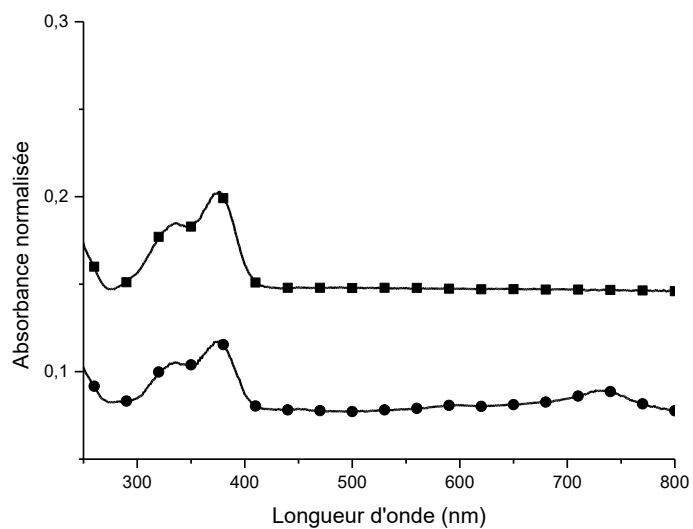
**Figure 6.42** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **1** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).



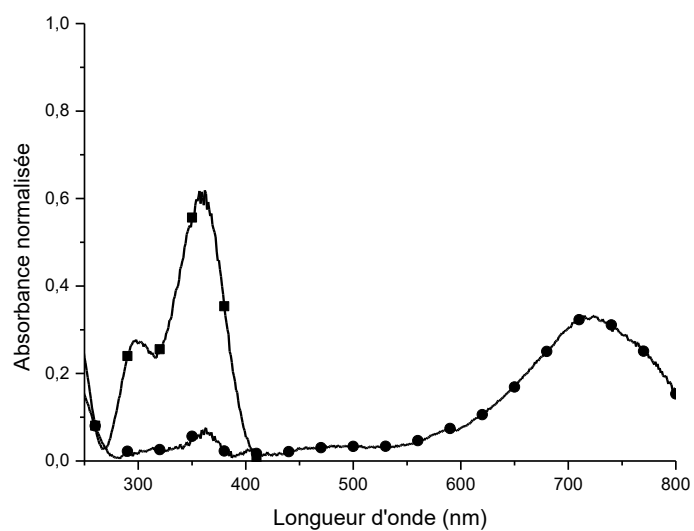
**Figure 6.43** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **2** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).



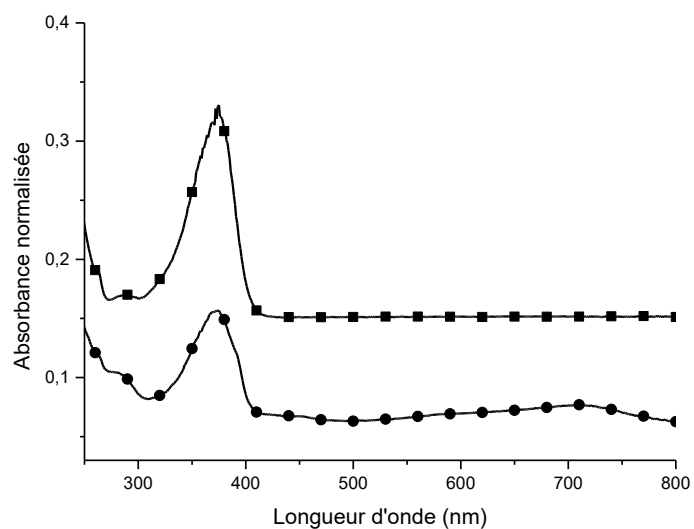
**Figure 6.44** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **3** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).



**Figure 6.45** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **4** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).

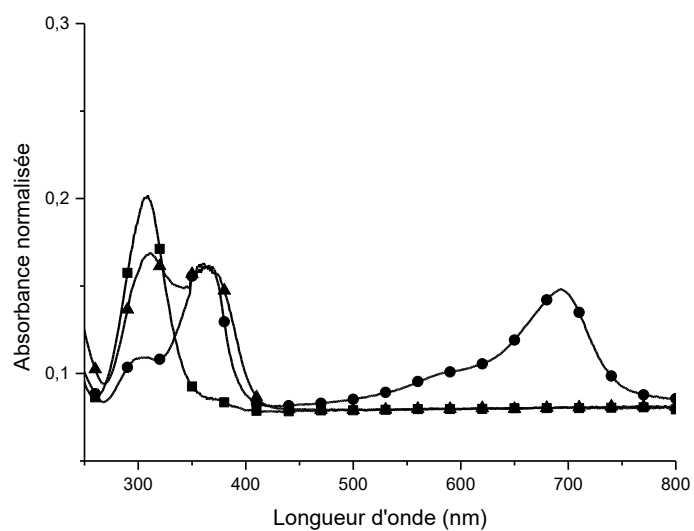


**Figure 6.46** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **5** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).

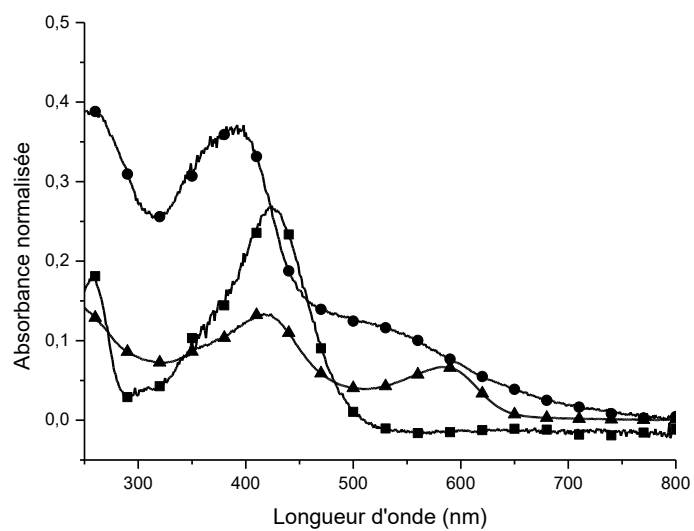


**Figure 6.47** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **6** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).

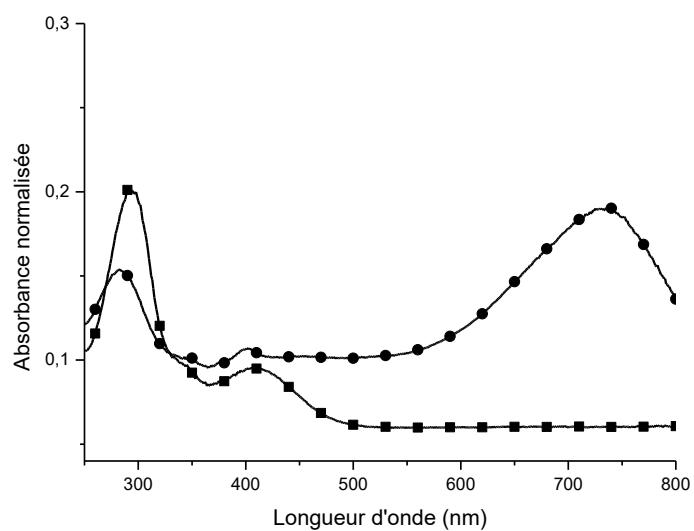




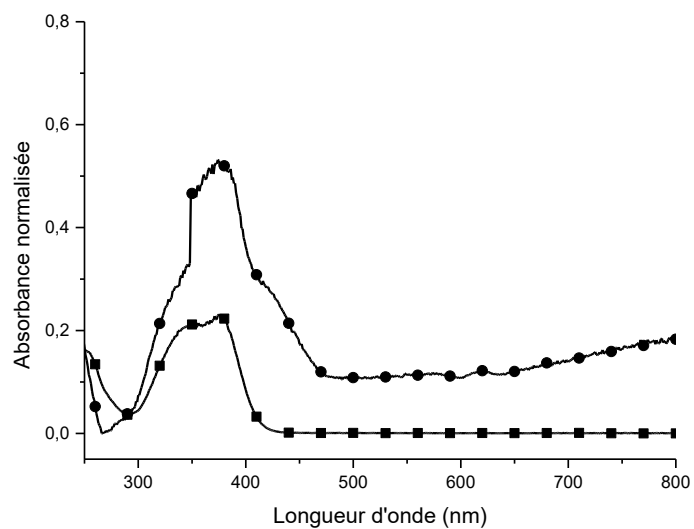
**Figure 6.48** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **7** à l'état neutre (●), oxydé (■) et réduit électrochimiquement (▲).



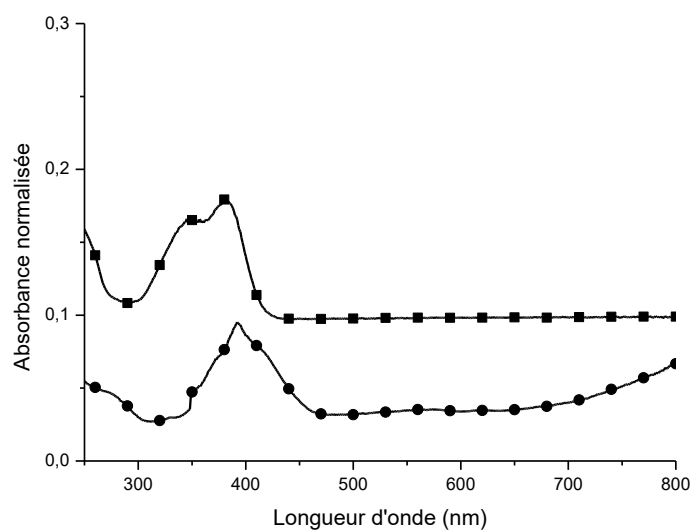
**Figure 6.49** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **8** à l'état neutre (●), oxydé (■) et réduit électrochimiquement (▲).



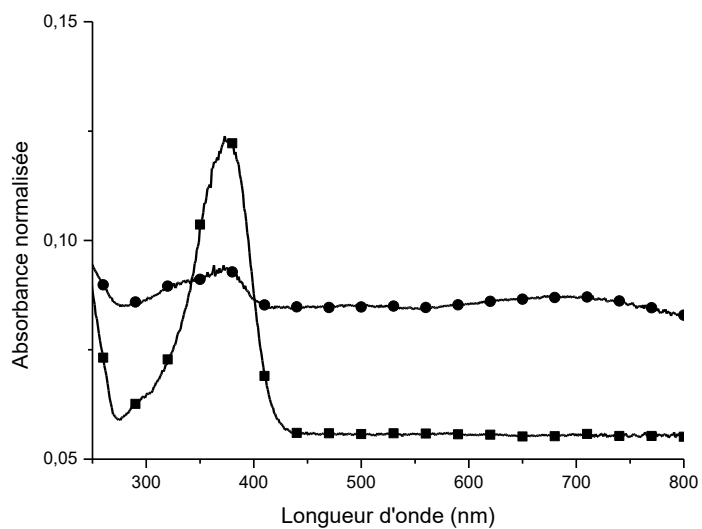
**Figure 6.50** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **9** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).



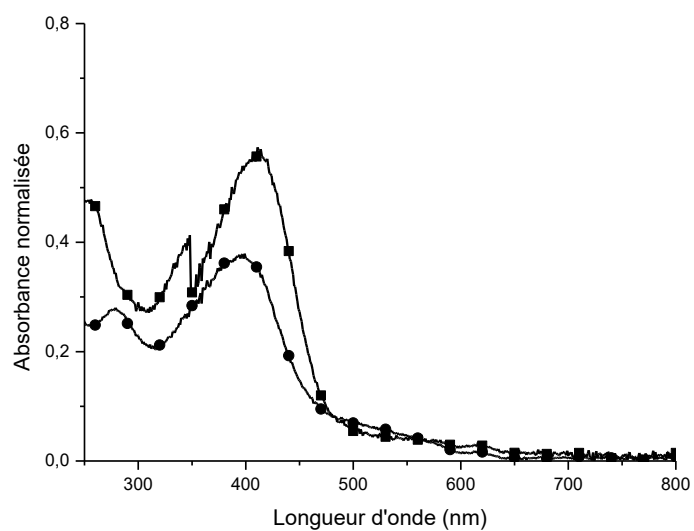
**Figure 6.51** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **10** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).



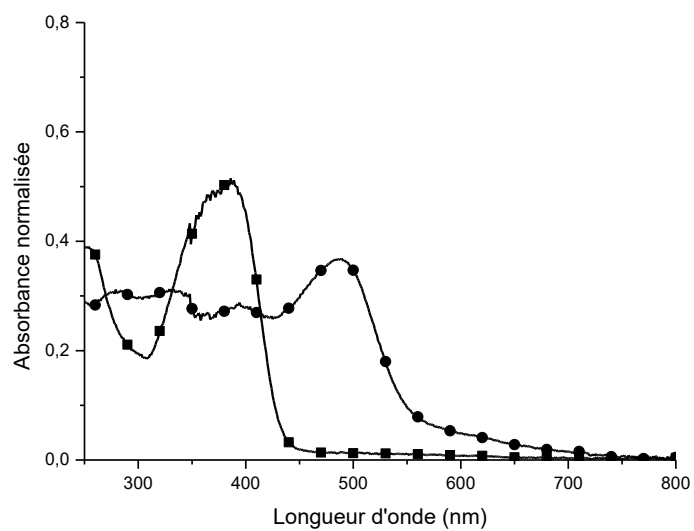
**Figure 6.52** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **11** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).



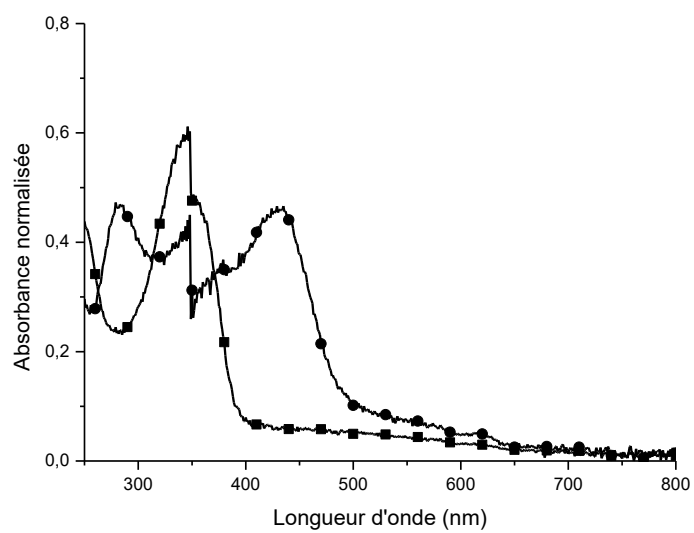
**Figure 6.53** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **12** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).



**Figure 6.54** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **13** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).

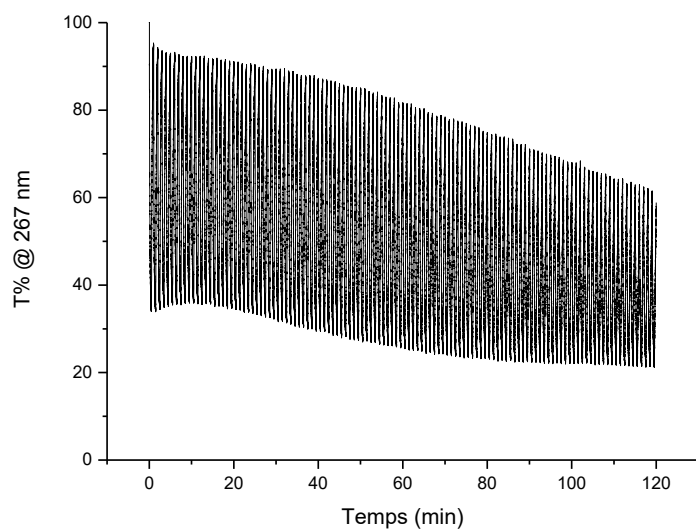


**Figure 6.55** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **14** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).

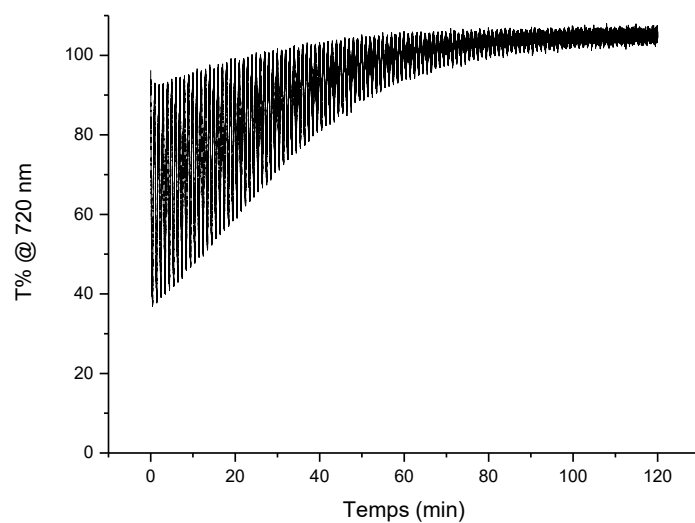


**Figure 6.56** : Spectres d'absorption dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) de **15** à l'état neutre (●) et oxydé électrochimiquement (■).

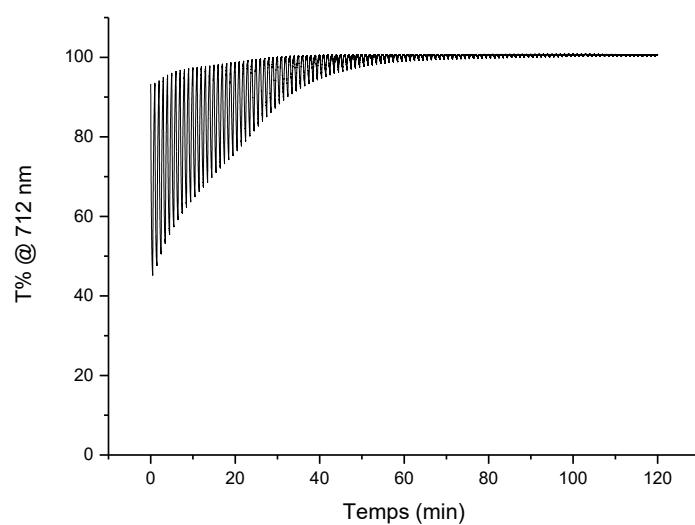
## 6.4 Mesure de la variation de transmittance



**Figure 6.57** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **1** à 267 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

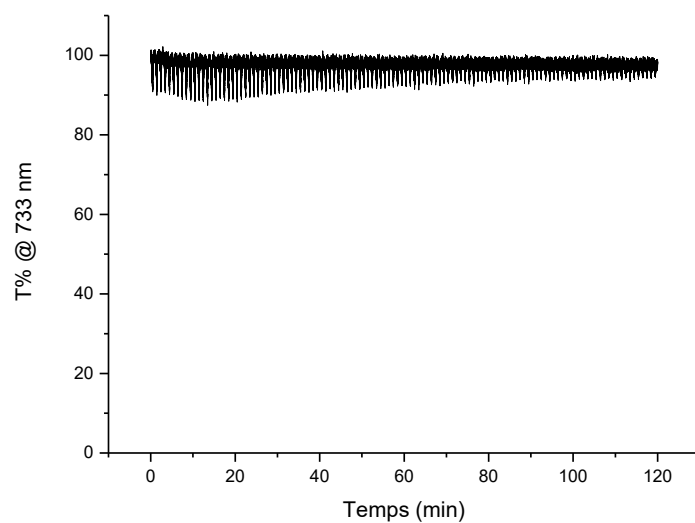


**Figure 6.58** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **2** à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

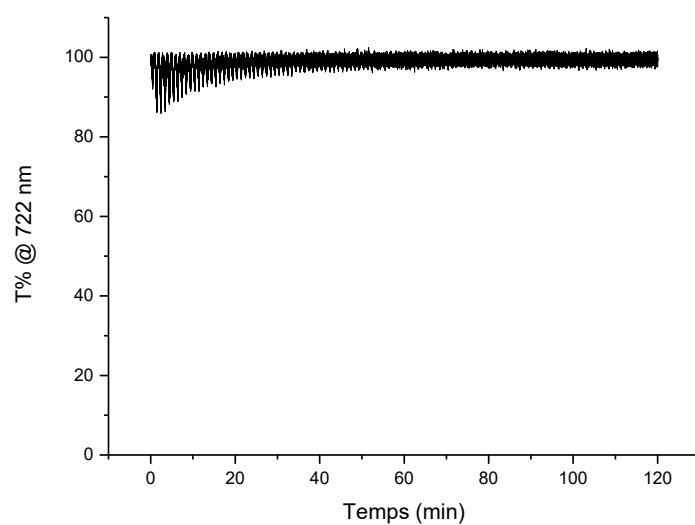


**Figure 6.59** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **3** à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

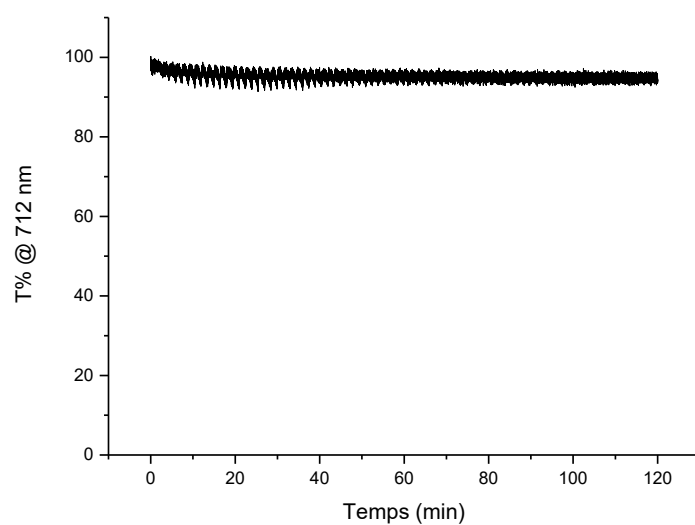




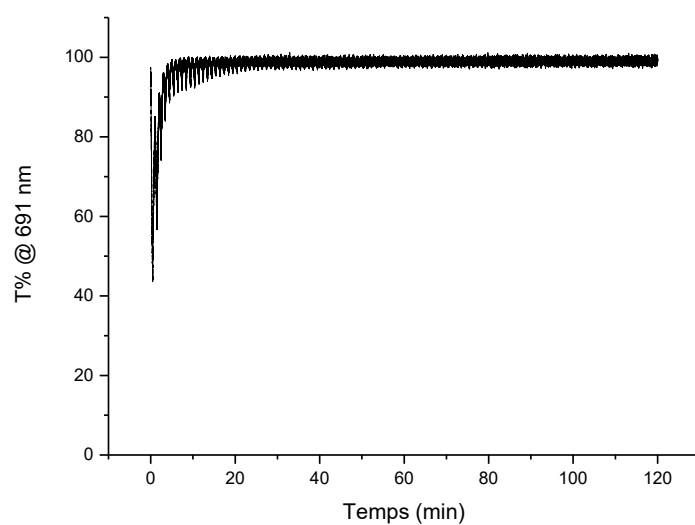
**Figure 6.60** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **4** à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



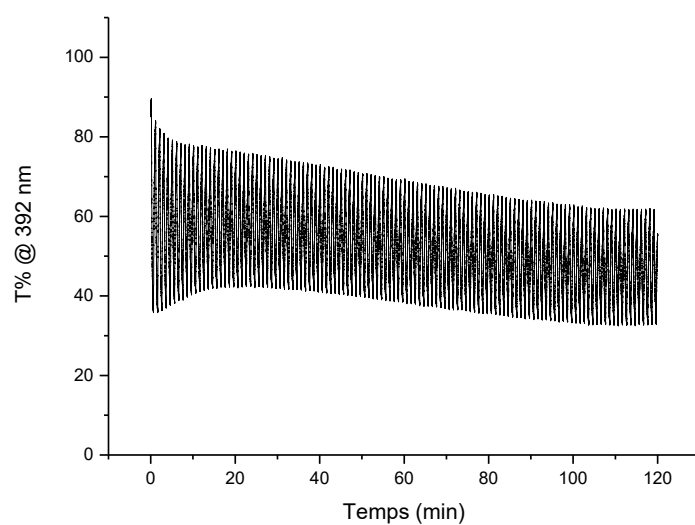
**Figure 6.61** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **5** à 722 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



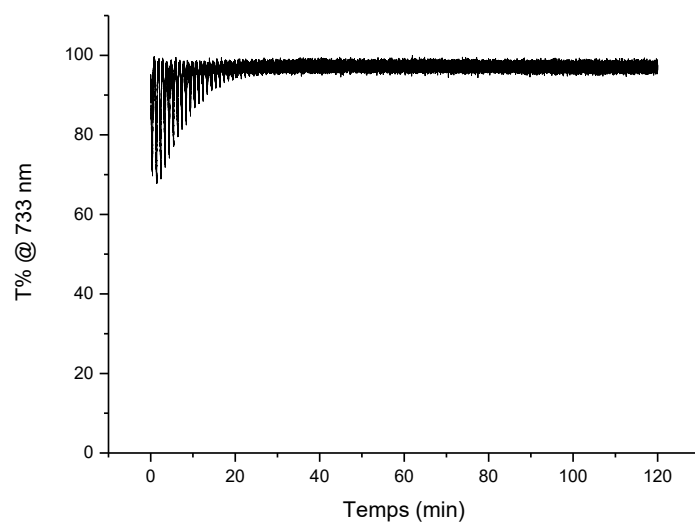
**Figure 6.62** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **6** à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



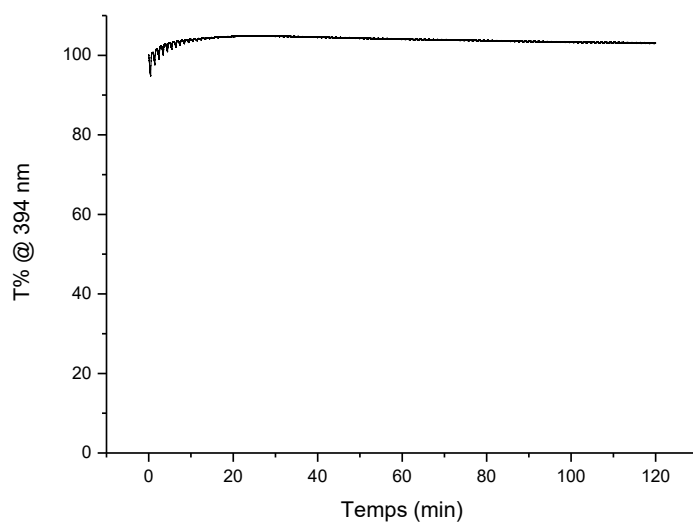
**Figure 6.63** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **7** à 691 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



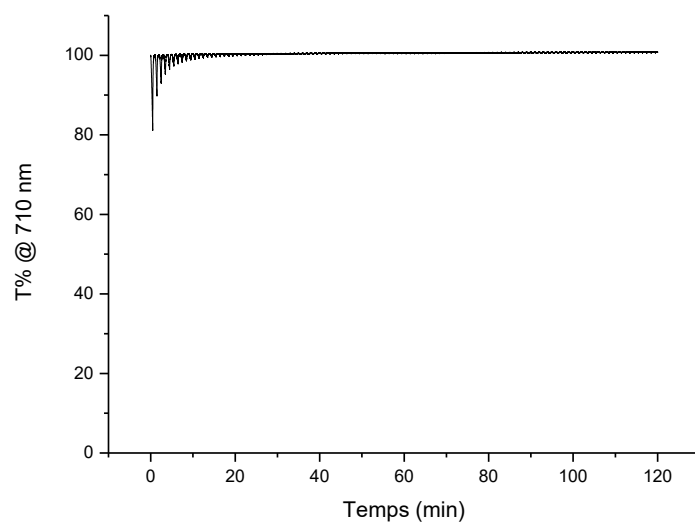
**Figure 6.64** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **8** à 392 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



**Figure 6.65** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur la molécule **9** à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

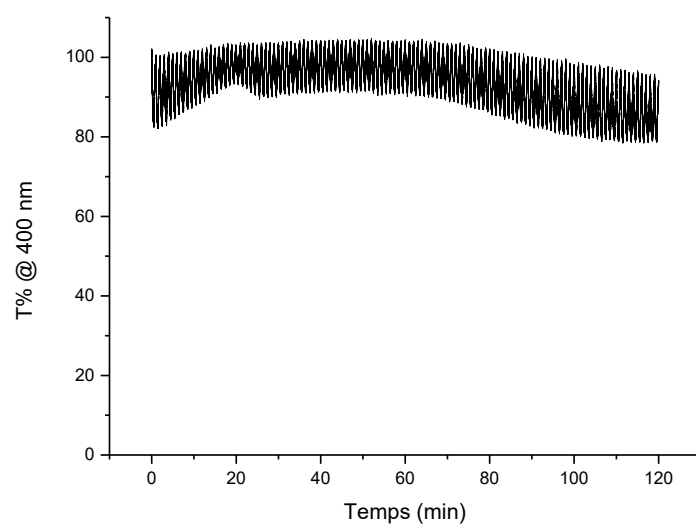


**Figure 6.66** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur la molécule **11** à 394 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

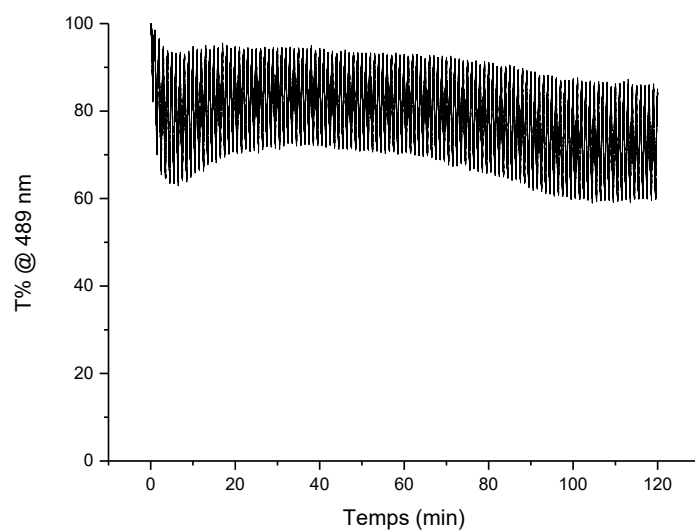


**Figure 6.67** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **12** à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

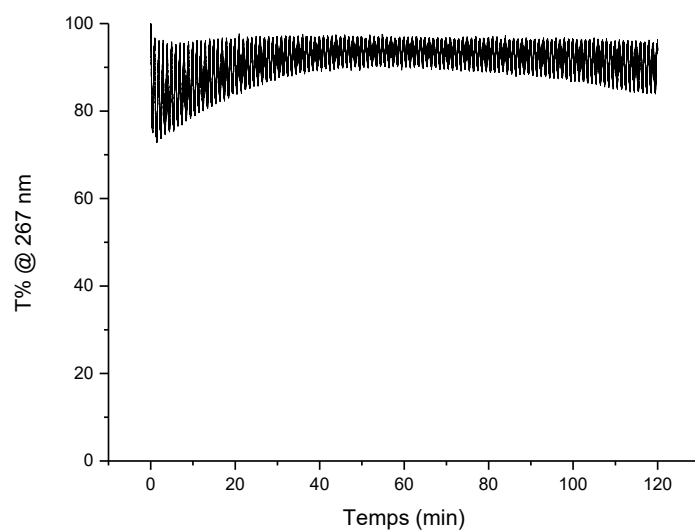




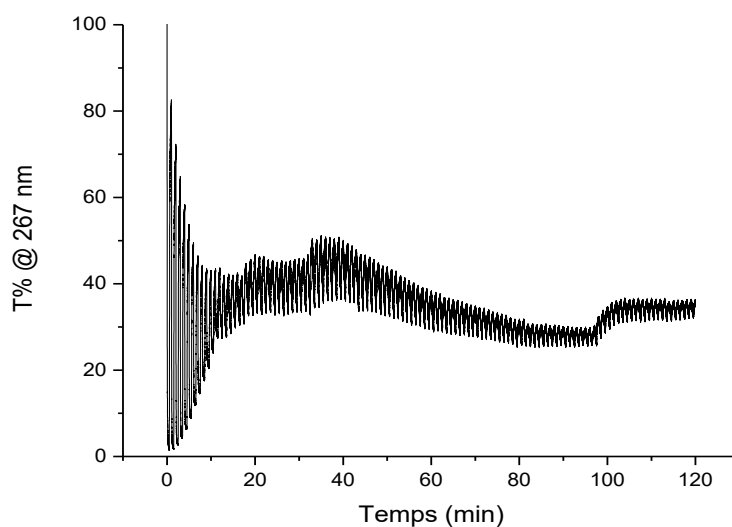
**Figure 6.68** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur **13** à 400 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



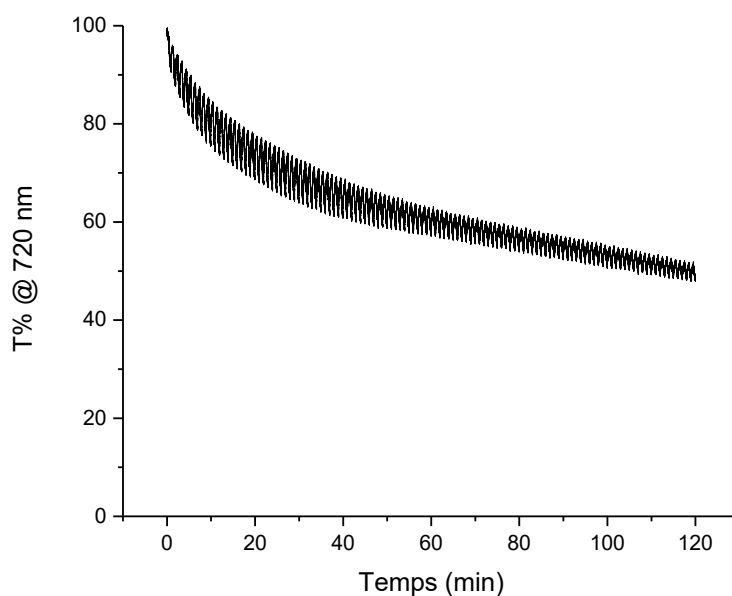
**Figure 6.69** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué **14** à 489 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



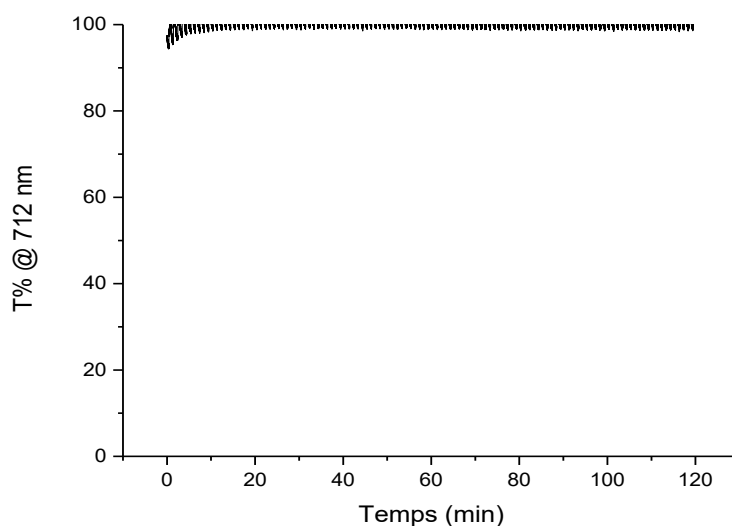
**Figure 6.70** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur la molécule **15** à 434 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes. Mesuré dans du dichlorométhane contenant du TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).



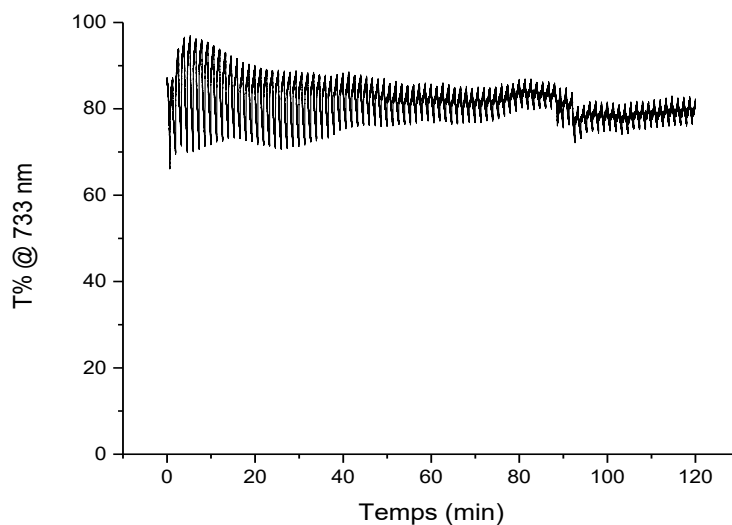
**Figure 6.71** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **1** à 267 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



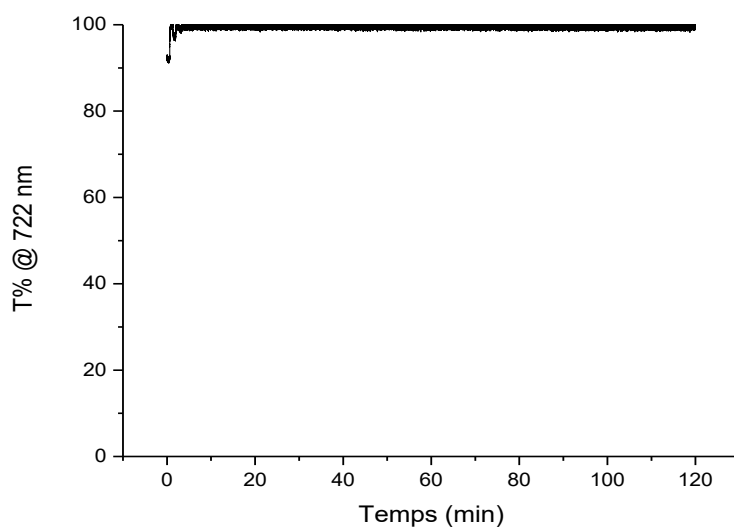
**Figure 6.72** : Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **2** à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



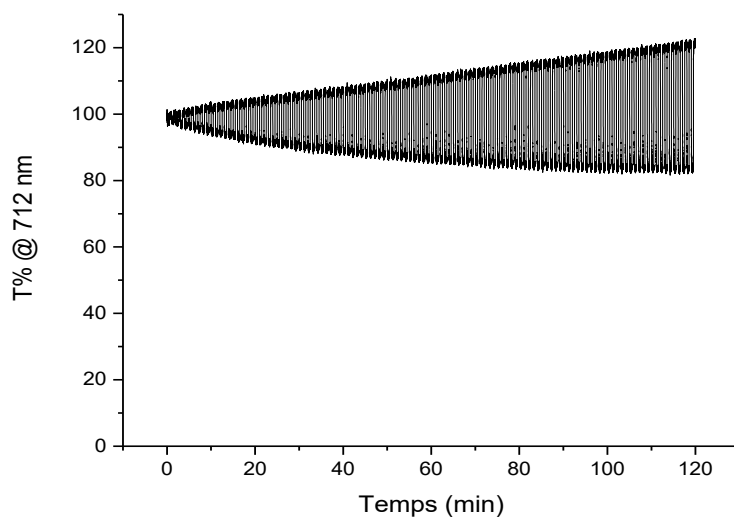
**Figure 6.73 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **3** à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



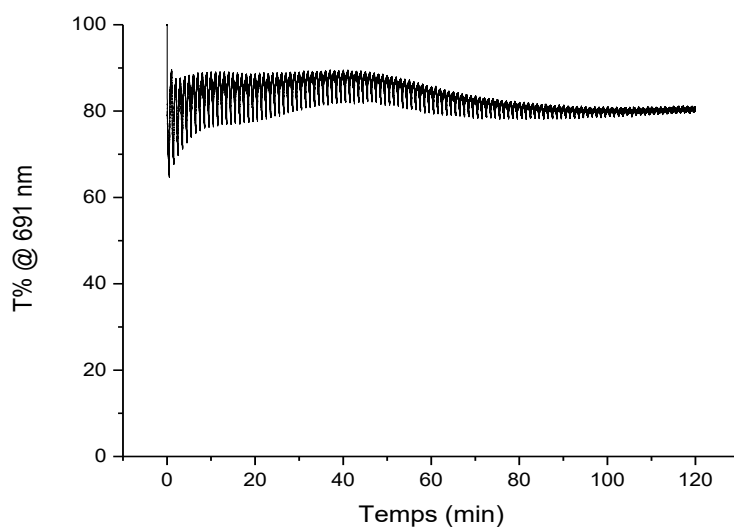
**Figure 6.74 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **4** à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



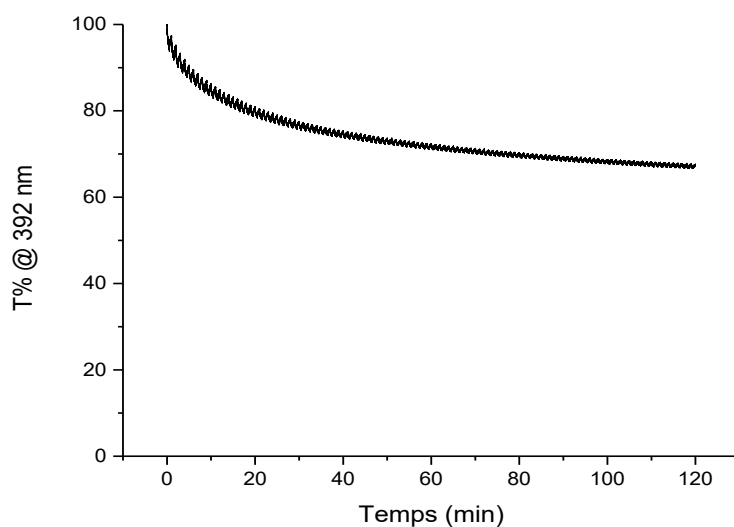
**Figure 6.75 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **5** à 722 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



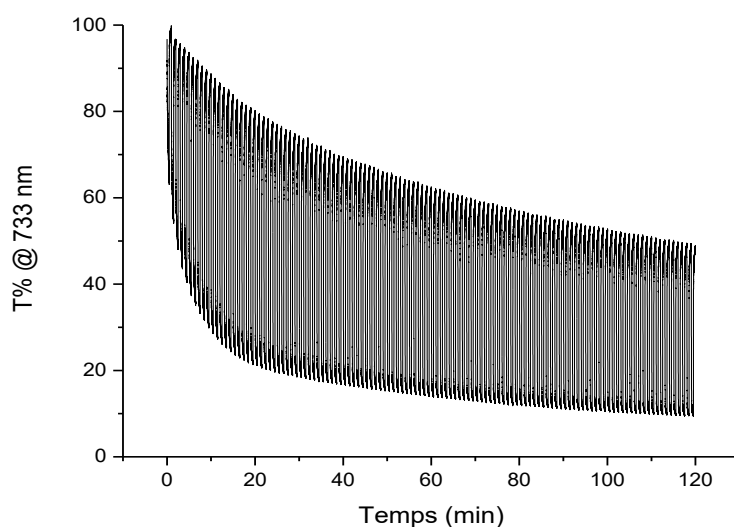
**Figure 6.76 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **6** à 712 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



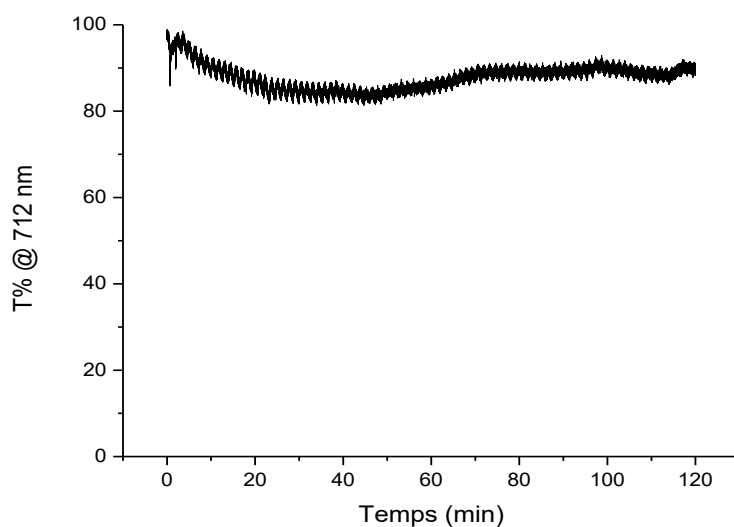
**Figure 6.77 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **7** à 691 nm, variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



**Figure 6.78 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **8** à 392 nm, variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.

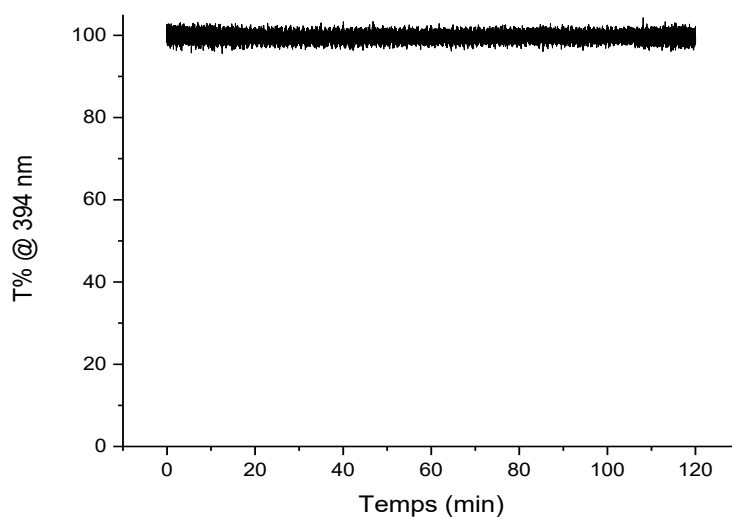


**Figure 6.79 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **9** à 733 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.

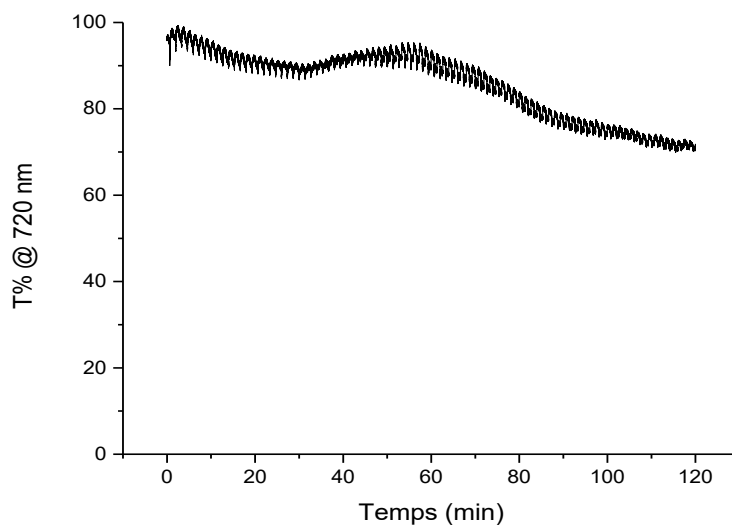


**Figure 6.80 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **10** à 712 nm, variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.

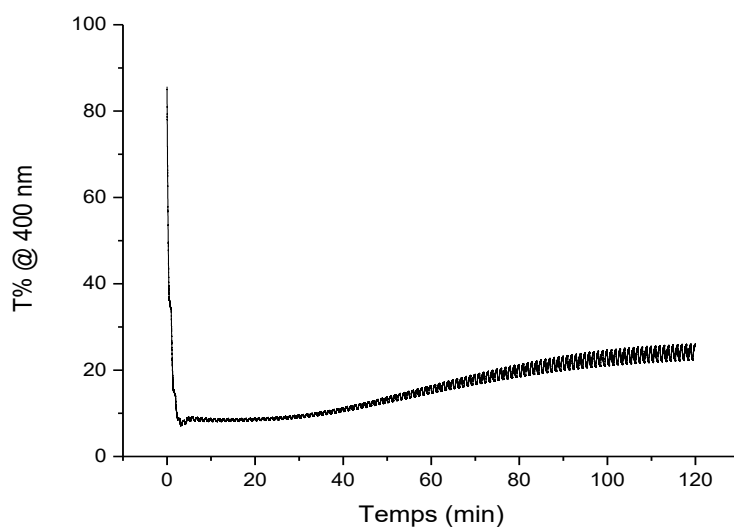




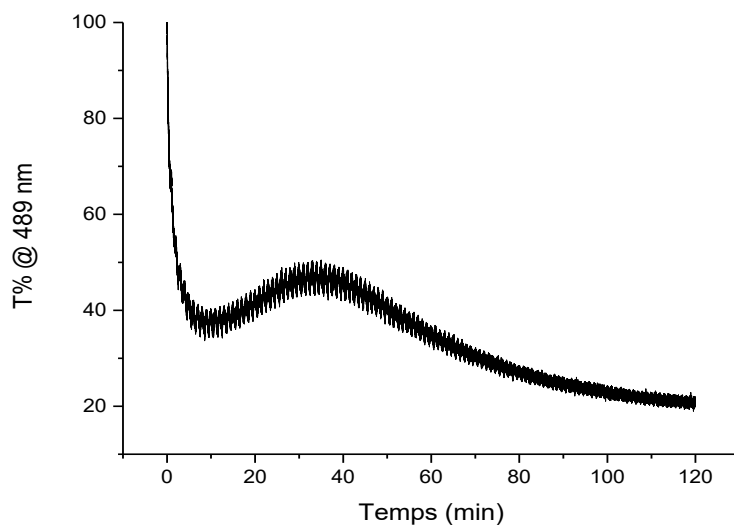
**Figure 6.81 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **11** à 394 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



**Figure 6.82 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **12** à 720 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



**Figure 6.83 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **13** à 400 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.



**Figure 6.84 :** Variation de transmittance avec le potentiel appliqué sur le dispositif électrochromique fait à partir de **14** à 489 nm variant entre 0 V et le potentiel d'oxydation plus 200 mV toutes les 30 secondes.